Die Konstitution der Phloion- und Phloionolsäure

INAUGURAL-DISSERTATION

der Philosophischen Fakultät II der Universität Bern

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

KURT WEBER

aus Bern

Von der Philosophischen Fakultät II auf Antrag des

Herrn Prof. Dr. R. Signer

angenommen.

Bern, den 26. November 1937.

Der Dekan: Prof. Dr. Baltzer.

BERN 1940

Buchdruckerei Mettler & Salz A. G.

Die Konstitution der Phloion- und Phloionolsäure

INAUGURAL-DISSERTATION

der Philosophischen Fakultät II der Universität Bern

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

KURT WEBER

aus Bern

Von der Philosophischen Fakultät II auf Antrag des

Herrn Prof. Dr. R. Signer

angenommen.

Bern, den 26. November 1937.

Der Dekan: Prof. Dr. Baltzer.

BERN 1940

Buchdruckerei Mettler & Salz A. G.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für organische Chemie der Universität Bern unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. F. Zetzsche

begonnen. An dieser Stelle möchte ich für seine Anregungen und Unterstützung meinen besten Dank aussprechen.

Zum Abschluss gelangte diese Arbeit unter der Aufsicht von

Herrn Professor Dr. R. Signer,

dem ich für das grosse Interesse, das er meinen Versuchen entgegenbrachte, und für die vielen Ratschläge ebenfalls zu besonderem Dank verpflichtet bin.

Auszugsweise erschien diese Arbeit im Journal für praktische Chemie, Bd. 150, pag. 140 (1938).

Eine Arbeit über «Cyclische Imine» wurde infolge des allzufrühen Hinschiedes meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. F. Ephraim, dessen ich immer mit Dankbarkeit gedenken werde, vorzeitig abgebrochen. Die experimentellen Ergebnisse jener Arbeiten wurden schon in den Dissertationen von S. Raschka (Bern 1935) und H. Meyer (Bern 1936) erwähnt.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. Theoretischer Teil.

KORK UND SEINE ZUSAMMENSETZUNG.

Zum Schutze gegen Verdunstung besitzen Pflanzen nach aussen verkorkte Membranen. Sobald die primären Oberflächenzellen (Epidermis) dem Dickenwachstum des Stammes nicht mehr zu folgen vermögen, wird von dem neuentstehenden Korkcambium (Phellogen) dieses sekundäre Abschlussgewebe, der Kork, gebildet. Echter Kork fehlt den Kryptogamen, wie auch jenen Phanerogamen, welche nur eine Vegetationsperiode überdauern.

Wird die erste Korkschicht in grösserer Entfernung von der Stammoberfläche gebildet, so sterben infolge der Wasserundurchlässigkeit der verkorkten Membranen nicht nur diese Zellen selbst, sondern auch alle ausserhalb liegenden, primären Gewebemassen ab und bilden Borke, wobei ein Teil der Inhaltsstoffe der lebenden Zellen eingeschlossen bleibt. Die aus dem Phellogen erzeugten, wie auch die dadurch abgestorbenen primären Zellen werden botanisch als sekundäre Rinde (Periderma) bezeichnet.

Denselben biologischen Zweck wie Kork erfüllt die Cuticula grüner Pflanzenteile, welche direkt aus der Epidermis entsteht und reine Oberflächenschichten bildet. Diese cutinisierten Gewebe sind im Gegensatz zu Kork von chemisch relativ einheitlicher Natur.

Sehr gute Zusammenstellungen über die Chemie des Korkes finden sich in «Biochemie der Pflanzen» von Czapek (1922), ferner im Handbuch der Pflanzenanalyse von Klein (1932), wo speziell die neueren Ergebnisse Erwähnung finden, und im Handbuch der Pharmakognosie von Tschirch (1912), wie auch im Werk über «Die Rohstoffe des Pflanzenreiches» von Wiesner (1928).

Eine Substanz, die in grösserer Menge im Periderma der Korkeiche vorkommt, ist das Suberin [1]), ein in Wasser und Alkohol unlösliches Kondensationsprodukt verschiedener z. T. noch unbekannter Fettsäuren, das aber durch Behandeln mit heissem, alkoholischem Alkali leicht verseift und löslich gemacht werden kann.

[1]) Höhnel: S. B. d. kais. Ak. d. Wissenschaften Wien 76, I, 582 (1877).

Wie die Entstehung des Periderma zeigt, können sich darin auch beträchtliche Mengen der Bestandteile des Holzes, Lignin, Cellulose und Pentosane, speziell aber auch Gerbstoffe vorfinden.

Sehr reichlich findet sich Suberin im Kork von Quercus suber, der spanischen Korkeiche. Die typische Elastizität, die schlechte Wärme- und Elektrizitäts-Leitfähigkeit, sowie die Unlöslichkeit des Korkes stehen im Zusammenhang mit dem hohen Suberingehalt. Alle diese Eigenschaften machen besonders diesen Kork zu einem technisch wichtigen Produkt. Ein weiteres Charakteristikum der sekundären Rinde der Korkeiche ist ihr niederer Asche-, speziell Kali-Gehalt.

Zur Charakterisierung der den Kork aufbauenden Bestandteile teilt man sie zweckmässig in drei Gruppen ein, welche Einteilung zugleich auch den Weg der Aufarbeitung andeutet:

1. Mit Fettlösungsmittel extrahierbar (Alkohol oder Alkohol-Benzol): Wachsalkohole (Cerin, Fridelin), Phytosterin-Substanzen, freie Fettsäuren.
2. Sulfit-löslich: Gerbstoffe, Phlobaphene, Zucker, Farbstoffe.
3. Alkohol- und Sulfit-unlöslich: Suberin, Lignin, Hemicellulose, Cellulose.

Es ist schwer zu entscheiden, welche Substanzen neben Suberin am Aufbau der Membran wesentlich beteiligt sind. Wie weit dies für die 1. Gruppe zutrifft, kann noch nicht gesagt werden, doch scheinen speziell die in Sulfit löslichen Körper Zellinhaltstoffe darzustellen.

Wie klein der Suberingehalt der sekundären Rinden verschiedener Laubbäume meist ist, zeigt folgende Zusammenstellung:

Quercus suber	27—44 %
Robina pseudacacia	6,6 %
Frangula	6,9 %
Fagus sylv.	5,2 %

Durch systematisches Aufarbeiten der Verseifungsprodukte des Suberins können, wie weiter unten beschrieben, verschiedene Säuren isoliert werden. Da nun aber die Ausbeuten dieser Produkte selbst bei Kork von Quercus suber stark schwanken, und da das Suberin anderer Rinden (z. B. Hollunder und Ulme) erst wenig untersucht ist, kann über den spezifischen Einfluss des Ausgangsmaterials wie auch über den Einfluss der Aufarbeitung auf den Säurebestand noch nichts ausgesagt werden.

Technisch wird einzig sog. Reproduktionskork der Korkeiche verwendet; dieser bildet sich, nachdem der primäre Kork abgeschält wurde. Es ist nicht ausgeschlossen, dass er infolge seiner sozusagen pathogenen Bildung eine vom normalen Kork abwei-

chende Zusammensetzung aufweist. Ob sich der Reproduktionskork durch andere Elastizitäts-Eigenschaften, vielleicht sogar durch verschiedenen histologischen Bau, vom primären Kork unterscheidet, ist nicht untersucht.

Da Cutin, der verseifbare Teil der Cuticula, gegen hydrolisierende Mittel widerstandsfähiger ist als Suberin, der chemischen Untersuchung also grössere Schwierigkeiten entgegensetzt, ist es noch wenig genau erforscht worden. In den neuesten Arbeiten [2]) jedoch konnten Säuren isoliert werden, welche einen ähnlichen Bau des Cutins möglich erscheinen lassen, wie er heute für das Suberin angenommen wird.

Obschon der chemische Aufbau des Korkes vielfach Anlass zu Untersuchungen gab, ist er noch nicht abgeklärt. Es wird dadurch verständlich, dass zahlreiche Theorien die Konstitution des Korkes, je nach dem Stand der Forschungen, zu erklären suchten, auf die im Folgenden nun kurz eingegangen sei.

Bloss noch historisch interessant ist die Ansicht von Brugnatelli [3]), welche den Kork als eine Verbindung von Korksäure mit Phlogiston und Erden definierte. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Korkrinde gelang es jenem Forscher zum ersten Mal Korksäure darzustellen, was ihn in der Folge veranlasste, sich dieses Bild vom Aufbau der Korksubstanz zu machen.

Als später neben Stearinsäure und Glycerin auch Phellonsäure [4]) isoliert wurde, galt Suberin als ein Fett im eigentlichen Sinne. Nur wegen des schwierigen Eindringens der Fettlösungsmittel in den Kork glaubte man, das Suberin könne nicht extrahiert werden oder eine Cellulosehülle bewirke die Alkoholunlöslichkeit. Da diese Vorstellung nicht befriedigte, kam man zur Auffassung, dass diese Säuren esterartig an Cellulose gebunden [5]), als wahrscheinlichste Bestandteile der verkorkten und der cutinisierten Zellhäute und Membranen, beim Aufbau des Suberins in Frage kommen.

Karrer [6]) hat die Hexapalmityl-Cellulose synthetisiert. Es zeigte sich dabei, dass diese Substanz wie ähnliche Kohlenhydrat-Ester höherer Fettsäuren in Chloroform leicht löslich und unelastisch ist, dass sie also in der Korksubstanz nicht vorhanden sein kann, da sie gar keine Korkeigenschaften zeigt. Auch steht der geringe Anteil der Cellulose (2 %) in keinem Verhältnis zu der Menge Säuren des Reinkorks (bis 44 %).

---

[2]) Legg u. Wheeler: Soc. 127, 1412 (1925).
[3]) Brugnatelli: Gmelins Handbuch der org. Chemie 3, 536. Crells Ann. 1787, I, 145.
[4]) Kügler: B. 17, I, Ref. 213 (1884). — Arch. Pharm. 222, 217 (1884).
[5]) Grün u. Witka: Z. ang. Ch. 1, 645 (1921). — Hess: B. 54, 504 (1921).
[6]) Karrer u. Zega: Helv. 5, 856 (1923).

Da beim Erhitzen der Korkfettsäuren unlösliche Substanzen entstehen, wurde schon 1890 die Hypothese [7]) aufgestellt, dass Suberin aus einem Gemisch von wenig löslichen Estern, Kondensations- und Polymerisations-Produkten verschiedener, in ihrer Konstitution noch unbekannten Fettsäuren bestehe. Nach langwierigen, grundlegenden Versuchen kam v. Schmidt [8]) zu denselben Anschauungen und sprach weiter die Vermutung aus, dass primär Glycerin-Ester der Korkfettsäuren entstehen, welche dann im Laufe der Verkorkung Glycerin abspalten, das zu CO_2 und H_2O oxydiert wird, worauf die Säuren sich selbst unter sich verknüpfen.

Die weiteren Untersuchungen [9]) zeigten, dass Suberin aus den verschiedensten z. T. ungesättigten Oxysäuren besteht. Eine Verknüpfung dieser Bausteine zu grösseren Molekülen bedingt die Unlöslichkeit des Suberins.

Die möglichen hier in Beracht fallenden Grundtypen zum Aufbau höhermolekularer Körper sind nach Rosenthal [10]):

1. Anhydrid-Bildung: $R—CHOH—(CH_2)^*_x—CO$

$$R—CHOH—(CH_2)_x—C\overset{O}{\diagup}$$

2. Für ungesättigte Säuren: $C_6H_5—CH—CH—COOH$

Polymerisation: $HOOC—CH—CH—C_6H_5$

3. Für oxydierte Säuren:

Verknüpfung durch ätherartige Bindung:

$$\begin{array}{l} R—CH—CH—COOH \\ \quad\ O \quad O \\ \quad\ | \quad\ | \\ R—CH—CH—COOH \end{array}$$

4. Estolid-Bildung: (Verbindung zweier oder mehrerer Oxysäuren miteinander durch Esterbildung.)

a) kettenförmig:

$$HOOC—(CH_2)_x—\underset{R}{CH}—O—CO—(CH_2)_x—\underset{R}{CH}—O—CO—(CH_2)_x—\underset{R}{CH}—OH$$

---

[7]) Gilson: Diss. Strassburg 1890.
Flückiger: Arch. Pharm. 228, 690 (1890).

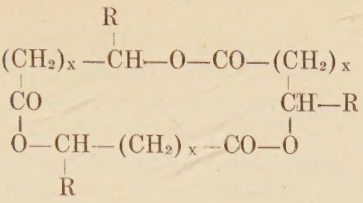
[8]) v. Schmidt: M. 31, 347 (1910).

[9]) Zetzsche: Helv. 10, 346 (1927); Helv. 11, 272 (1928); Helv. 14, 632 und 846 (1931).

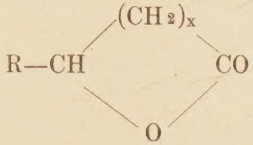
[10]) Rosenthal: Diss. Bern 1926.

*) x = 0 für α-Oxysäuren.

b) ringförmig:



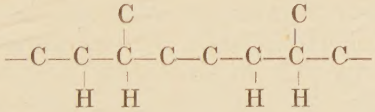
c) Lactid-Bildung: (Nur ein Molekül: intramolekulare Veresterung)



Zur Auffassung der Anhydrid-Bildung ist zu bemerken, dass sie schon sehr früh widerlegt werden konnte, denn bei der Einwirkung von o-Chlor-benzylalkohol bleibt der Kork unverändert.

Als Beispiel der Polymerisation wurde einerseits der Typus der Truxillsäuren angeführt. Man hatte also die Verknüpfung der Einzelmoleküle durch Hauptvalenzen angenommen. Nun ist aber die durch Polymerisation bei Belichtung aus Zimtsäure neu entstandene C—C Bindung infolge der Nachbarschaft des Phenylkerns und der Doppelbindung im Carbonyl stark aufgelockert, was auch für die entsprechende C—C Bindung im Kautschuk gilt:

Es sollte eher Hydrokautschuk als allgemeines Beispiel erwähnt werden:



Dieser Bautypus kommt aber im Suberin nicht in Betracht, da solche C—C Bindungen durch Alkali nicht spaltbar wären. Doch auch die viel lockerere C—C Bindung der Truxillsäuren wird weder durch Jod noch durch Alkali aufgespalten.

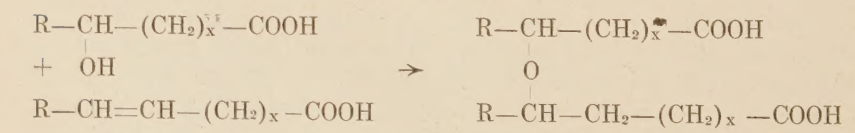
Andrerseits wurde unter Polymerisation fälschlicherweise die Verknüpfung von Einzelmolekülen durch koordinative Bindung oder van der Waal'sche Kräfte verstanden, da die Säuren im Suberin teilweise zu grösseren Molekülen assoziiert vorkommen sollten. Jedoch auch assoziierte Moleküle würden sich durch Alkali nicht spalten lassen; daher ist auch diese Art des Aufbaues höhermolekularer Stubstanzen auszuschliessen.

Wie hier so wurden speziell auch bei der Erforschung des Kautschuks die Begriffe der Polymerisation, Assoziation und Aggregation, d. h. Zusammenlagerung von relativ kleinen Kolloidteilchen zu grösseren Teilchen, oft in verschiedener Weise gebraucht. Es sei deshalb festgehalten, dass man heute einzig die Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle einer Verbindung durch normale Valenzen zu einem Produkt von gleicher prozentischer Zusammensetzung als Polymerisation bezeichnet [11]).

Auf der bekannten Tatsache, dass Korkstopfen durch Jodlösungen stark angegriffen werden, beruhte der sog. Jodabbau [12]), mit dem man eine nur teilweise Aufspaltung des Suberins zu erreichen erhoffte. Jodierte Zwischenprodukte des Abbaus sollten auf diese Weise isoliert werden. Erst die nachfolgende Verseifung sollte diese in die eigentlichen Korkfettsäuren spalten. In Chloroform als indifferentem Lösungsmittel wurde Jod gelöst, unter häufigem Umschütteln die doppelte Menge vom angewandten Jod Korkmehl eingetragen und lange Zeit bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dabei wurde ein grosser Teil der Korksubstanz chloroformlöslich gemacht und konnte daraus als stark jodhaltige, knetbare Masse isoliert werden. Nach Bestimmung des Jodgehaltes wurde dieser Teil unter entsprechender Verminderung des Gewichtes als Suberin in Rechnung gestellt. Nachdem das überschüssige Jod aus dieser Substanz durch festes Natriumthiosulfat gebunden wurde, konnte nur mühsam eine Trennung mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel bewirkt werden. Schliesslich gelang es, eine geringe Menge einer fettähnlichen, noch unreinen Substanz zu isolieren. Die Verseifung dieses leider nicht analysierten Körpers führte zu Phellon- und Phloionsäure, die wegen zu kleiner Quantität nicht vollständig gereinigt werden konnten.

Auf Grund dieser Ergebnisse sollte der Jodabbau einzig die Spaltung des durch Polymerisation der ungesättigten Korkfettsäuren entstandenen Suberins und damit dessen Ueberführung in chloroformlösliche, jodierte Produkte bewirken. Diese Hypothese ist aber hinfällig, da keine Polymerisation vorliegen kann.

Auch die dritte von Rosenthal aufgestellte Möglichkeit einer Verknüpfung erscheint sehr unwahrscheinlich; dagegen käme Aetherbildung unter Anlagerung in Frage:



[11]) Staudinger: Die hochpolymeren org. Verbindungen. Springer Berlin 1932. Ch. Z. 58, 225 (1934).

[12]) Cholatnikow: Diss. Bern 1927.

Doch verlaufen ähnliche Reaktionen nur schwierig, und zudem wären solche Aetherverbindungen nicht Alkali-spaltbar. Daher sind auch diese und ähnliche theoretische Aufbauprinzipien des Suberins auszuschliessen.

Kein Widerspruch besteht zu der seinerzeit postulierten Auffassung, wonach Suberin ähnlich dem Coniferenwachs [13]) aufgebaut sei. Die Verseifung jener, in Analogie mit den Peptiden, als Estolide bezeichneten Wachskörper führte ebenfalls zu gesättigten Oxyfettsäuren, nämlich Sabinin- ($HOCH_2(CH_2)_{10}COOH$) und Juniperinsäure ($HOCH_2(CH_2)_{14}COOH$).

Als Schema der Esterifizierung zum Aufbau solcher Estolide gilt die allgemeine Formel:

$$HO-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_m-CO-O-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_n-CO-O-\underset{\displaystyle R''}{CH}-(CH_2)_p\ldots COOH$$

wo m, n und p meist gleich gross sind;
R, R' und R'' H oder Alkyl darstellt.

Die vorliegende Arbeit, welche die Konstitution zweier gesättigter Korkfettsäuren ermittelte, bestätigt das nach dieser Diskussion heute wohl einzig aufrecht zu erhaltende Bauprinzip des Suberins, welch letzteres demnach sehr wahrscheinlich aus Estoliden gesättigter und ungesättigter Fettsäuren aufgebaut wird.

[13]) Bougault u. Bourdier: C. r. 147, 1311 (1908). — C. r. 150, 875 (1910).

Zur Uebersicht seien vorerst alle aus Kork von Quercus suber isolierten Säuren tabellarisch zusammengestellt:

	Name	Formel	F. P	% in Suberin (14)	% in Suberin *(15)	% in Korkw. (16)
Gesättigte Säuren	Phloionsäure	$HOOC-(CH_2)_7-CHOH$ | $HOOC-(CH_2)_7-CHOH$	124°	1,3	1,5	
	Phloionolsäure	$CH_2OH-(CH_2)_7-CHOH$ | $HOOC-(CH_2)_7-CHOH$	104°	1,7	1,1	
	Arachinsäure	$CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$	78°			9
	Oxyarachinsäure	$CH_3-(CH_2)_{17}-CHOHCOOH$	92°			
	Phellonsäure	$CH_3-(CH_2)_{19}-CHOHCOOH$	96,5°	12-27	29	0,3
	Eikosandicarbonsäure	$HOOC-(CH_2)_{20}-COOH$	124,5°	1		
Ungesättigte Säuren	Oelsäure (ev. Oxyölsäure)	$CH_3-(CH_2)_7-CH$ | $HOOC-(CH_2)_7-CH$	fl.			1,5
	Linolsäure	$CH_3-(CH_2)_4-CH.\ CH-CH_2$ | $HOOC(CH_2)_7-CH=CH$	fl.			2
Säuren unbekannter Konstitution	Cerotinsäure	$C_{26}H_{52}O_3$	77°			0,3
	Corticerinsäure	$C_{30}H_{48}O_3$	302°			0,8
Uneinheitliche Fraktionen	Suberinsäure		fl.	1,5	9,8	
	Suberolsäure		28°	2	14,3	
	Corticinsäure			0,3	2,8	

*) Die Rohfraktionen bildeten die Grundlage zur Berechnung der Prozentzahlen.
14) Bähler: Diss. Bern 1931. 15) Thierfelder: Diss. Bern 1938. 16) Lüscher: Diss. Bern 1936.

PHLOIONSÄURE UND PHLOIONOLSÄURE.

Ihr genetischer Zusammenhang mit Säuren aus dem Suberin und dem Korkwachs.

Aus der Tabelle ist deutlich ersichtlich, wie die Ausbeuten an den verschiedenen Säuren stark schwanken. Auch die Menge des verseifbaren Anteils, bezogen auf den Rohkork, variert sehr. So finden sich ältere Angaben, in denen 35—44 % verseifbar waren; jedoch beim Arbeiten mit Sulfitreinkork betrug der Suberingehalt 27—36 %. Der Grund dieser Schwankungen liegt sowohl in der Qualität des Korkes, als auch in der Schwierigkeit der Aufarbeitung des Gemisches. Wäre die Qualität genau zu bestimmen, so könnte vielleicht daraus auf die Zusammensetzung des Suberins geschlossen werden.

Die im Korkfett schon lange bekannte Phellonsäure blieb in ihrer Konstitution bis 1916 unaufgeklärt; doch damals gelang es, sie mit α-Oxybehensäure [17]) ($CH_3—(CH_2)_{19}—CHOH—COOH$) zu identifizieren. Von Zetzsche und Mitarbeitern konnten verschiedene neue Säuren aus Kork, teils aus dem verseifbaren Teil, teils aus dem alkohollöslichen Korkwachs, isoliert werden.

Da sich Phloion- und Phloionolsäure, deren Konstitutionsbestimmung die Aufgabe dieser Arbeit war, nur im alkoholunlöslichen, verseifbaren Teile finden liessen, seien im Folgenden kurz die allgemeinen Auftrennungsmethoden erwähnt, die zur Teilung in verschiedene Fraktionen und daraus zu einzelnen Korkfettsäuren führten. Wie gross die Schwierigkeiten sind, solche Gemische von Säuren, die sich in allen ihren Eigenschaften ähnlich zeigen, zu fraktionieren, geht aus allen diesbezüglichen Arbeiten hervor, insbesondere aus der Tatsache, dass eine beträchtliche Fraktion, wie die Suberolsäure, trotz wiederholter Bearbeitung bis heute nicht in definierte Einzelindividuen aufzutrennen war.

Zur Gewinnung von Suberin verwendet man zweckmässig mit Wasser extrahierten technischen Rohkork; durch Behandeln mit Natriumsulfit wird dieser zu sog. Sulfitreinkork aufgearbeitet. Nachdem daraus mit Alkohol das Korkwachs extrahiert worden ist, wird der Suberin-, Lignin- und Cellulose-haltige Rückstand mit alkoholischer Natronlauge verseift. Abfiltrieren und Aussalzen der Mutterlauge führt zur Rohphellonsäure, welche hauptsächlich mit Eikosandicarbonsäure verunreinigt ist.

Der dabei nicht aussalzbare Anteil der Korkfettsäuren wird auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Bleisalze in Alkohol, der-

[17]) Scurti und Tommasi: G. 46, 159 (1916).

jenige der freien Säuren in Aether, Benzol, Ligroin etc. weiter aufgeteilt. Phloionsäure, sowie drei als Corticinsäure bezeichnete, unreine Fraktionen können dabei als unlösliche Bleisalze isoliert werden. Die löslichen Bleisalze lassen sich auf ähnlichem Wege in die Fraktionen der Phloionol-, Suberin- und Suberolsäure trennen, doch gelingt es nicht, durch blosses Umkristallisieren diese Säuren rein zu erhalten. Erst die Methode der Grenzlaugenkonzentration ermöglicht es, diese Fraktionen weiter zu reinigen. Aber einzig die Phloionolsäure konnte analysenrein gewonnen werden. Als Grenzlaugenkonzentration (G. K.) bezeichnet man jene charakteristische Alkalikonzentration, bei der die Na-Salze dieser Säuren ausgefällt werden. Jede Säure hat ihre typische G. K., doch können in Säuregemischen die Fällungsgrenzen völlig verwischen. Je uneinheitlicher eine Säurefraktion ist, desto höher wird ihre G. K. gefunden; im Verlaufe der Reinigungsoperationen sinkt also die G. K. bis zum charakteristischen Wert jener Säure.

Phloionsäure.

Die Phloionsäure beschrieb zum ersten Mal Gilson (l. c. [7]) im Jahre 1890. Er stellte ihren Schmelzpunkt bei 121° fest und erteilte ihr die Bruttoformel $C_{22}H_{42}O_5$. Nach demselben Autor soll sie nach mehrwöchigem Trocknen in ein Anhydrid der Formel $C_{22}H_{40}O_7$ übergehen, was aber infolge der im allgemeinen nur durch Erhitzen erfolgenden Anhydrisierung von Säuren sehr unwahrscheinlich erscheint. Weitere Untersuchungen führten zur Formel einer Tricarbonsäure: $C_{22}H_{42}(COOH)_3$ (l. c. [17]). Diese Bruttoformel wurde nicht nur durch die Analyse der freien Säure, sondern auch durch jene des Ba-Salzes, dessen Gehalt aber meist ca. 2 % zu tief gefunden wurde, gestützt. Die ermittelte Säurezahl, wie auch das in Chloroform bestimmte Molekulargewicht, liessen ebenfalls auf diese Formel schliessen.

Auch später ([18] und l. c. [10]) wurde noch mit der bei 121° schmelzenden Säure gearbeitet. Erst Bähler (l. c. [14]) zeigte, dass diese Substanz mit F. P. 121° noch verunreinigt war, womit die früheren Analysenergebnisse hinfällig sind. Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus absolutem Methylalkohol konnte der Schmelzpunkt auf 124° erhöht werden. Die Bruttoformel $C_{18}H_{34}O_6$ wird durch das Resultat des oxydativen Abbaus bestätigt. Durch Titration und die Analyse des Methylesters erkannte man zwei Carboxylgruppen in der Säure. Da sich Phloionsäure auch Brom-beständig erwies, muss sie gesättigt sein.

[18]) Sonderegger: Diss. Bern 1929.

Zusammenstellung der Analysenresultate von Phloionsäure:

Autor	Formel	F. P.	% C	% H	% O
Gilson	$C_{22}H_{42}O_8$	63°	61,06	9,77	29,17
			60,83	9,68	29,49(ber)
Gilson	$C_{22}H_{40}O_7$	121°	63,29	9,90	26,81
			63,46	9,62	26,92(ber)
Scurti u. Tommasi	$C_{25}H_{46}O_6$	121°	67,70	10,93	21,37
			67,87	10,40	21,73(ber)
Rosenthal	$C_{20}H_{40}O_6$	113°	63,62	10,73	26,01
			63,83	10,64	25,53(ber)
Sonderegger	$C_{20}H_{40}O_6$	121°	63,98	10,50	25,52
			63,83	10,64	25,53(ber)
Bähler	$C_{18}H_{34}O_6$	124°	62,59	9,97	27,44
			62,38	9,90	27,72(ber)

Trotzdem Scurti und Tommasi (l. c. [7]) die nur verzweigtkettig zu schreibende Formel einer Tricarbonsäure annahmen, war es doch sehr wahrscheinlich, dass eine geradkettige Verbindung vorlag, da bis jetzt meines Wissens noch keine ähnlichen Säuren mit verzweigten C—C Ketten in der Natur aufgefunden wurden. Die Stellung zweier Oxygruppen blieb aber noch unbekannt.

Der Konstitutionsbeweis der Phloionsäure gelang mir durch Abbau mit Bleitetraacetat. Schon aus der Tatsache, dass dieses spezifische Reagens Phloionsäure angreift, kann gefolgert werden, dass zwei benachbarte C-Atome OH-Gruppen tragen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zeigte, dass nur saure Spaltstücke entstanden waren. Die aus den sekundären Alkoholgruppen beim Abbau gebildeten Aldehydgruppen wurden mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, wobei als einziges Oxydationsprodukt in beweisender Menge Azelainsäure gefunden wurde. Als primäres Spaltstück trat also Azelainsäure-halbaldehyd auf, was auch durch die Darstellung seines Semicarbazons bewiesen wurde.

Dieser Abbau beweist, dass sich die beiden OH-Gruppen benachbart in der Mitte des Moleküls an C_9 und C_{10} befinden, und dass die beiden COOH-Gruppen endständig sind. Die C—C Kette ist also unverzweigt.

Phloionsäure ist als eine

Octadekan-diol (9,10) - disäure (1,18) aufzufassen.

$HOOC—(CH_2)_7—CHOH—CHOH—(CH_2)_7—COOH$

(8,9-Dioxy—hexadekan—1,16-dicarbonsäure).

Da bis anhin die optische Aktivität der Korkfettsäuren noch nicht untersucht war, ausgenommen an Phellonsäure, welche aber,

wie mir Professor Zetzsche aus unveröffentlichten Arbeiten mitteilte, inaktiv gefunden wurde, führte ich Messungen an Phloion- und Phloionolsäure in methylalkoholischer Lösung durch. Phloionsäure besitzt zwei asymmetrische C-Atome, die auf Grund des symmetrischen Baues des Moleküls, wie im einfachsten Fall bei Weinsäure, die Bildung einer Mesoform verursachen könnten. Ausserdem wären eine rechts- und eine linksdrehende, aktive Form möglich.

Phloionsäure zeigt sich optisch inaktiv, sie könnte also in der Mesoform vorliegen. Viel eher aber ist anzunehmen, dass sie im Kork in aktiver Form vorliegt, denn die lebende Zelle baut mittelst spezifischer Fermente vorwiegend optisch aktive Substanzen. Eine Racemisierung muss also während der Aufarbeitung, besonders durch die Alkalibehandlung bei der Hydrolyse, stattgefunden haben. Diese Inaktivität der Korkfettsäuren war zu erwarten, denn schon unter viel milderen Bedingungen, nämlich durch halbstündiges Kochen in Alkohol, wird optisch aktive 9, 10-Dioxystearinsäure racemisiert [19]).

Phloionolsäure.

Auf Grund der ähnlichen Löslichkeitseigenschaften mit Phloionsäure wurde die in der Fraktion der löslichen Bleisalze von Sondereggger (l. c.[18]) aufgefundene, feste weisse Substanz Phloionolsäure genannt. Das Bleisalz der reinen Phloionolsäure ist aber in kaltem Alkohol nur mässig löslich. Einzig die Anwesenheit der Suberin- und Suberolsäure bedingt die grössere Löslichkeit. Ganz allgemein unterscheidet sich die Phloionol- von der Phloionsäure in ihren Salzen, welche in vielen Lösungsmitteln leichter löslich sind.

Die Grenzlaugenkonzentrations-Methode ermöglichte es Bähler (l. c. [14]), reine Phloionolsäure mit dem Schmelzpunkt bei 104° und der Formel $C_{18}H_{36}O_5$ zu isolieren. Aus der Analyse des Methylesters liess sich schliessen, dass die Säure einbasisch und gesättigt ist, was auch die Titration und Brom-Beständigkeit erwies. Durch Wiederholen der Analyse konnte auch ich diese Formel bestätigen. Aus diesen Ergebnissen schloss schon Bähler, dass eine Trioxystearinsäure vorliege. Der niedere Schmelzpunkt zeigte, dass Phloionolsäure mit keiner der drei bekannten, racemischen Octadekantriol(9, 10, 12)-säuren(1) mit F. P. 140°, 114° und 110° identisch ist. Von den zahlreichen andern, theoretisch möglichen Trioxystearinsäuren ist einzig noch eine Octadekan-triol(9, 11, 12)-säure(1) vom Schmelzpunkt 134° bekannt, mit der Phloionolsäure ebenfalls bloss isomer ist.

---

[19]) Inoue: Proceed. Imp. Acad. Tokio 7, 261 (1931) (C. **1931**, II, 2593).

Auch Phloionolsäure ist mit Bleitetraacetat angreifbar, hat also gleichfalls zwei benachbarte Hydroxylgruppen. Der oxydative Abbau führte aber hier zu einem sauren und einem neutralen Produkt. Der saure Teil erwies sich als Azelain-halbaldehyd-säure, während der Neutralteil als ein neues 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 67—67,5° charakterisiert wurde. Die letzte Hydroxylgruppe, die sich im Neutralteil befinden muss, steht sicher nicht in β-Stellung, da das entsprechende Derivat aus β-Oxypelargonaldehyd bei 123° schmilzt. Sehr wahrscheinlich liegt im Neutralteil ω-Oxypelargonaldehyd vor, da durch Oxydation mit Silberoxyd Kristalle einer bei 58—60° schmelzenden Substanz gefunden wurden. Nach der Literatur [20]) schmilzt ω-Oxypelargonsäure bei 51° und das einfache Estolid $C_{18}H_{34}O_5$ bei 61°. Wegen zu geringer Menge konnte die vorliegende Substanz nicht umkristallisiert und zur Analyse gebracht werden.

Phloionolsäure ist somit wahrscheinlich:

Octadekan-triol(9,10,18)-säure(1)
$CH_2OH—(CH_2)_7—CHOH—CHOH—(CH_2)_7—COOH$
(ϑ, ι, ϱ-Trioxy-stearinsäure.)

Wie bei Phloionsäure wurde die optische Aktivität der Phloionolsäure in methylalkoholischer Lösung untersucht. Auch hier konnte keine Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes festgestellt werden. Phloionolsäure ist also ebenfalls optisch inaktiv. Da sich im Molekül der Phloionolsäure drei asymmetrische C-Atome befinden, kann keine Mesoform vorliegen; diese Korkfettsäure muss daher ein racemisches Gemisch sein. Wie die Phloionsäure wird sich auch die Phloionolsäure erst im Verlaufe der Aufarbeitung des Korkes racemisiert haben.

In der Cuticula von Agave americana fanden Legg und Wheeler (l. c. [2]) pag. 1419) eine Säure $C_{19}H_{38}O_6$, in der sie Phloionsäure vermuteten; doch ersieht man aus dem Silbersalz, dass die Säure einbasisch ist. Da die Analysenwerte des Aethyl-Esters weit besser mit den theoretischen Werten für Phloionolsäure übereinstimmen, wurde vermutlich auch in Cutin letztere gefunden.

Hypothetische Genese der Korkfettsäuren.

Ueber die Bildungsweise der zum Aufbau des Suberins und Cutins benötigten Fettsäuren in der Zelle lassen sich nur Vermutungen aussprechen. Ein genetischer Zusammenhang mit den Alkoholen des Korkwachses scheint nicht zu bestehen [21]). Die ver-

[20]) Chuit: Helv. 12, 463 (1929).
[21]) Zetzsche u. Lüscher: J. pr. 150, 145 (1937).

schiedenen Reaktionen, welche zur Erklärung herangezogen werden, seien hier kurz erwähnt.

Wie in der gesamten Biochemie, wird die β-Oxydation auch hier eine wichtige Rolle spielen. So würde aus der hypothetischen C_{24}-Säure, deren Entstehung aus vier Molekülen einer Hexose leicht zu erklären wäre, die Behensäure entstehen, die ihrerseits durch α-Oxydation in die wichtigste Korkfettsäure, nämlich Phellonsäure, übergeführt würde. Fast ebenso wichtig werden somit α-Oxydationen sein. Ebenfalls durch β-Oxydation würde aus Phellonsäure Arachinsäure entstehen. Der gleiche Abbau von α-Oxyarachinsäure könnte Stearinsäure liefern, die von Kügler (l. c. [4]) aus Suberin gewonnen, doch bis jetzt von Zetzsche und Mitarbeitern (l. c. [9]) nicht bestätigt wurde.

Anlagerung von Wasser an eine Doppelbindung würde zu Mono-Oxysäuren führen. Die Oxydation einer Doppelbindung liesse Di-Oxysäuren entstehen. Phloion- und Phloionolsäure bilden sich sehr wahrscheinlich auf diese Weise aus ungesättigten Säuren des Suberins. Da aber die Konstitution noch von keiner dieser ungesättigten Säuren feststeht, wäre es verfrüht, Zusammenhänge mit den oben beschriebenen, gesättigten Korkfettsäuren konstruieren zu wollen.

Die interessanteste Oxydationsreaktion, welche zur Erklärung der Genese von Korkfettsäuren genannt werden muss, ist die ω-Oxydation. Verkade [22]) hat diesen neuen Reaktionstypus bei Versuchen am lebenden Tier aufgefunden, wobei Ghycerin-tri-undecylat zu Nonandicarbonsäure oxydiert wurde. Es scheint mir jedoch möglich, dass auch die Pflanzenzellen ähnliche Oxydationen bewirken können. So würde die im Kork nicht aufgefundene Behensäure (CH_3-$(CH_2)_{20}$-COOH) Eikosandicarbonsäure (HOOC-$(CH_2)_{20}$-COOH) liefern. Phloionolsäure könnte durch Oxydation der Doppelbindung und gleichzeitige ω-Oxydation der endständigen Methylgruppe zur primären Alkoholgruppe aus Oelsäure entstanden sein. Fortschreitende ω-Oxydation bis zur Carboxylgruppe würde die Bildung der Phloionsäure verursachen.

Eher ist aber anzunehmen, dass die beiden in dieser Arbeit beschriebenen Korkfettsäuren durch Cannizzarosche Reaktion aus der Octadekan-diol (9,10)-al(18)-säure(1) entstanden sind.

Die bei der Oxydation von Rohkork mit Salpetersäure erhaltene Korksäure muss nach den bisherigen Ergebnissen ein Abbauprodukt der Suberin- oder Suberolsäure sein, welche wahrscheinlich an der Stelle einer Doppelbindung aufgespalten werden. Doch könnte Salpetersäure vorerst eine Verschiebung der Doppelbindung bewirken.

[22]) Verkade: H. 215, 225 (1933).

ÜBERSICHT ÜBER DIE ABBAUVERFAHREN ZUR KONSTITUTIONSERMITTLUNG GESÄTTIGTER OXYSÄUREN.

Aus den Arbeiten von Bähler (l. c. [14]) war bekannt, dass Phloionsäure als eine Trioxy-monocarbonsäure charakterisiert wurde. Aus den oben erwähnten Gründen nahm man als Arbeitshypothese an, dass es sich um gradkettige Verbindungen handle, die Carboxylgruppen also endständig seien. Wir mussten dennoch die Möglichkeit des Auftretens verzweigtkettiger Abbauprodukte beachten. Ueber die Stellung der Hydroxylgruppen konnten noch keine Aussagen gemacht werden. Doch können allgemein Oxysäuren nach ihrem Verhalten beim Abbau unterteilt werden in α-Oxysäuren mit beliebiger Stellung der andern OH-Gruppen, α-Glykolsäuren mit zwei benachbarten Hydroxylen und in Säuren, in welchen alle Alkoholgruppen von CH_2-Gruppen benachbart sind.

Ausser den Carboxylgruppen zeichnen sich in den zu untersuchenden Molekülen die OH-tragenden C-Atome vor den CH_2-Gruppen der Fettsäure aus. Diese Stellen im Molekül bilden die Angriffspunkte aller Abbaureaktionen. Vorerst seien nun Methoden diskutiert, welche ein Molekül an der Carboxylgruppe angreifen.

Der einfachste Fall ist die meist wenig glatt verlaufende Abspaltung von CO_2 bei der Destillation der Na-Salze über Natronkalk. Besser lassen sich Carbonsäuren nach den oft verwendeten Methoden von Hofmann und Curtius zu den um 1 C ärmeren Aminen abbauen. Im Falle der Konstitutionsbestimmung von Oxysäuren führten diese Verfahren zu Oxy-aminen, in welchen die Stellung der Hydroxylgruppen nur durch weiteren Abbau bestimmt werden könnte.

Aus Carbonsäureestern gewinnt man durch Umsetzung mit Grignard'schem Reagens tertiäre Alkohole, die sich mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure zu den nächst niederen Carbonsäuren abbauen lassen [23]). Durch Wasserabspaltung gelangt man aus tertiären Alkoholen zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche im gleichen Sinne oxydativ gespalten werden:

$$R{-}CH_2{-}COOR' + 2\ Mg\begin{matrix}CH_3\\ J\end{matrix} \rightarrow R{-}CH_2{-}CO{-}MgJ(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$R{-}CH_2{-}C(CH_3)_2 \rightarrow RCOOH + CO(CH_3)_2$$

$$\begin{matrix}OH\\ R{-}CH = C(CH_3)_2\end{matrix}$$

[23]) Barbier-Locquin: C. r. 156, 1443 (1913).

Dieser Abbau von Barbier-Locquin, seine Modifikation nach Skraup [24]) über Diphenyl-carbinole, wie auch die oxydative Spaltung von α-Oxysäuren mit Chromsäure, Wasserstoffperoxyd oder Bleidioxyd in Eisessig [25]), würden aber bei Anwendung auf Polyoxysäuren das Molekül auch an anderer Stelle, nämlich benachbart den übrigen Hydroxylgruppen, sprengen.

Beim Kochen einer Lösung von Hg(2)-Salz einer α-Oxysäure entsteht neben Hg(1)-Salz derselben Säure der um 1 C ärmere Aldehyd [26]). Wie dieses Verfahren, würden auch die zum Abbau von Kohlenhydraten verwendeten Methoden von Ruff (Fe(3)-acetat + H_2O_2) und Wohl (Spaltung des Nitrils, erhalten aus Oxim) bei Anwendung auf höhere, unbekannte Poly-oxy-säuren zu Oxy-aldehyden führen, deren Konstitutionsermittlung aber nur durch weitere oxydative Spaltung gelingen könnte.

Zur Bestimmung der Stellung von OH-Gruppen im Molekül sind jene Oxydationsmittel geeignet, welche unabhängig von der —COOH-Gruppe eine Spaltung der Oxysäuren bewirken. Einen solchen Abbau erzielt man in der Alkalischmelze. Unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs entsteht aber meist nur in schlechter Ausbeute ein Gemisch verschiedener Abbauprodukte [27]). Während der Reaktion können Doppelbindungen entstehen, die erst nach erfolgter Verschiebung gesprengt werden. Einheitlicher verläuft diese Oxydation, wenn Kaliumchlorat [28]) der Schmelze zugesetzt wird, doch lassen auch hier die Ausbeuten zu wünschen übrig.

Alkalisches Kaliumpermanganat ist ein gebräuchliches Oxydationsmittel. Besonders bei diesem Verfahren sind aber die erhaltenen Produkte je nach den innegehaltenen Bedingungen verschieden. Aus ϑ, ι-Dioxy-stearinsäure werden dabei neben Azelain- und Pelargonsäure, Oxal-, Kork- und Caprylsäure isoliert [29]). In schwächer alkalischem Medium findet man als Nebenprodukt Diketo-stearinsäure [30]).

Auch in sauren Lösungen verlaufen die oxydativen Spaltungen nicht glatt in einer Richtung. Aus ϑ, ι, λ-Trioxystearinsäure erhält man bei Oxydation mit Bichromat-Schwefelsäure Azelain- und Oenanthsäure [31]), mit Salpetersäure [32]) aber wird Kork- und nur wenig Azelainsäure gebildet.

---

[24]) Skraup: A. 462, 135 (1928).
[25]) Baeyer: B. 31, 2106 (1898).
[26]) Guerbet: C. r. 146, 132 (1908).
[27]) Nicole: Am. Soc. 44, 1136 (1923).
[28]) Eckert: M. 36, 6 (1915).
[29]) Spiridonoff: J. pr. (2) 40, 248 (1889).
[30]) Holde u. Marcussen: B. 36, 2661 (1903).
[31]) Asahina: J. Pharm. Soc. Japan 481, 1 (1922).
[32]) Asahina: J. Pharm. Soc. Japan 495, 155 (1929).

Bei allen diesen Abbauverfahren sind Aldehyde die primären Produkte, doch werden sie zur Hauptsache zu Säuren oxydiert, unterliegen z. T. aber auch weiteren Oxydationen, die oft zu Oxalsäure führen. Nur beim Abbau ditertiärer Glykole können die Aldehyde mit guter Ausbeute gefasst werden.

Nun treten in letzter Zeit zwei Oxydationsmittel in den Vordergrund, welche eine C—C Kette nur zwischen zwei benachbarten OH-Gruppen zu spalten vermögen. Es sind dies Ueberjodsäure und Bleitetraacetat. Der Abbau verläuft in beiden Fällen meist quantitativ und ohne Nebenreaktionen, daher studierte ich ihre Reaktionsweise eingehender; speziell auch deshalb, weil mir nur wenig Substanz zum Abbau zur Verfügung stand.

Wie Bleitetraacetat reagiert Bleitetrapropionat und -butyrat. Ganz analog wirken auch Mangani-, Kobalti- und Thalliacetat, sowie Cerisulfat und aromatische Jodacetate, doch stehen diese dem Bleitetraacetat nach [33]). Sie haben infolge der kleineren Oxydationspotentiale geringere Reaktionsgeschwindigkeiten. Halogene, anorganische und organische Persäuren sowie Chinone vermögen α-Glykole nicht zu oxydieren.

REAKTIONSWEISE DER VERWENDETEN OXYDATIONSMITTEL.

1. Ueberjodsäure.

Schon im Jahre 1867 beschrieb Lautsch [34]) die stark oxydierende Wirkung der Ueberjodsäure auf organische Substanzen. Doch erst Malaprade und eine Reihe weiterer Forscher in Paris begannen die Reaktionsweise der Ueberjodsäure systematisch und quantitativ zu untersuchen. Vorerst wurde aber die Tatsache, dass Polyalkohole HJO_4 zu Jodsäure reduzieren können, nur zum analytischen Nachweis [35]) dieser Säuren nebeneinander benutzt. Der dadurch bewirkte Abbau der Polyalkohole lässt sich nach folgender allgemeiner Gleichung formulieren [36]):

$$CH_2OH{-}(CHOH)_n{-}CH_2OH + (n+1)HJO_4 \rightarrow (n+1)HJO_3 + 2\,HCHO + n\,HCOOH + H_2O$$

Pro Mol HJO_4 wird ein Atom O frei, das genügt, um in der Kälte

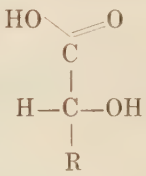
---

[33]) Criegee: A. 507, 159 (1933).
[34]) Lautsch: J. pr. 100, 66 (1867).
[35]) Malaprade: C. r. 186, 382 (1928).
[36]) J. Lange: Action de l'acide periodique sur les polyalkohols. Edition Véga, Paris.

die C—C Kette zwischen zwei OH-tragenden C-Atomen glatt zu spalten. Primäre Alkoholgruppen werden zu Formaldehyd, sekundäre zu Ameisensäure oxydiert. Die Oxydation verläuft bei Zimmertemperatur erst bei einer Einwirkungsdauer von einigen Stunden nach diesem Reaktionsschema (l. c. [36] pag. 172), doch ist sie meist nach 12 Stunden beendigt. Der cyclische Alkohol Inosit wird etwas langsamer gespalten, die Reaktionsdauer beträgt hier 24 Stunden.

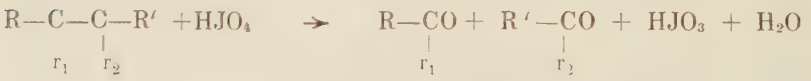
Im weiteren Verlauf der Untersuchungen zeigte es sich, dass folgende Gruppierungen wasserlöslicher Körper durch Ueberjodsäure gespalten werden [37]):

R	R	H	R	H
H—C—OH	C=O	C=O	C=O	C=O
H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH	C=O	C=O
R	R	R	R	R
α-Glykol	α-Ketol	α-Oxyaldehyd	α-Diketon	α-Ketonaldehyd (R = Alkyl.)

α-Oxysäuren ebenso Oxalsäure mit der Gruppierung 

bleiben aber von der Ueberjodsäure unangegriffen,

Die allgemeine Gültigkeit dieser typischen Glykolspaltung ergibt sich aus der Formulierung [38]):



r_1 und r_2 sind H oder OH

R und R′ sind H oder Alkyl.

Genau nach diesem Prinzip wird Weinsäure zu 2 Mol Glyoxylsäure oxydiert; man erkennt, dass in ihr die Glykolbindung unter Verbrauch von 1 Mol HJO_4 gesprengt wird. Ebenso werden aus Dioxyaceton (l. c. [36] pag. 188) als Reaktionsprodukte 1 Mol Formaldehyd und 1 Mol Glykolsäure gefasst.

[37]) Clutterbuck: Soc. **1935**, 1467.
[38]) Malaprade: Bl. (5), 1, 833 (1934).

In höheren Ketonalkoholen, z. B. Laevulose, bleiben beide Seiten der CO-Gruppe zur Spaltung gleich geeignet (l. c. [36] pag. 196). Der oxydative Abbau erfolgt nach

1. Typus des Dioxyaceton:

$$CH_2OH-(CHOH)_3-CO-CH_2OH \xrightarrow{+4O} 1\ HCHO + 3\ HCOOH + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

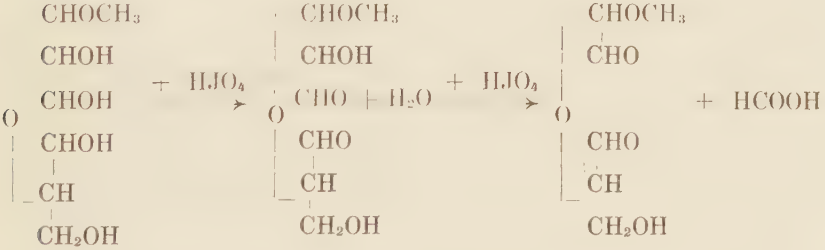
2. Typus der Weinsäure:

$$CH_2OH-(CHOH)_3-CO-CH_2OH \xrightarrow{+4O} 2\ HCHO + 2HCOOH + \begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Dadurch werden die gefassten Produkte, nämlich einerseits Glykolsäure und andrerseits Glyoxylsäure, verständlich.

In das Reaktionsschema von Malaprade ordnet sich die Tatsache gut ein, dass Aethylalkohol und Pentaerythrit (l. c. [36] pag. 173), die keine α-Glykolgruppierung enthalten, ebensowenig wie α-Oxysäuren, von welchen Glykol-, Aepfel- und Zitronensäure untersucht wurden (l. c. [36] pag. 176), durch HJO_4 angegriffen werden.

Die quantitativ durchgeführten Abbauversuche künstlicher Glucoside[39]) beweisen treffend die spezifische Wirkung der Ueberjodsäure auf α-Glykole.

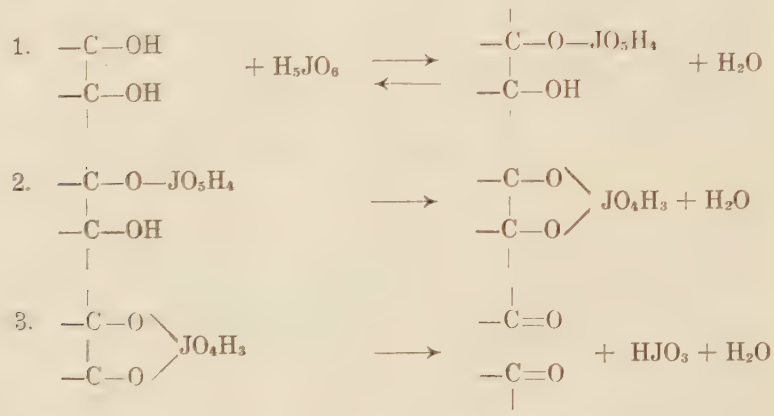


Die 1,5-O-Brücke bleibt von HJO_4 unangegriffen, denn bei einem Gesamtverbrauch von 2 Atomen Sauerstoff auf 1 Glucosidmolekül wird bloss 1 Mol Ameisensäure als Spaltprodukt gefunden. Da kein Formaldehyd entsteht, muss die primäre Alkoholgruppe, aus der allein er sich bilden könnte, benachbart einer sekundären Alkoholgruppe stehen, deren H durch Substitution vor dem Abbau geschützt ist. Die untersuchten Glucoside müssen daher in wässeriger Lösung in der Pyranoseform vorliegen.

Alkaliperjodate erwiesen sich als ebenso spezifische Oxydations-

[39]) Karrer: Helv. 17, 766 (1934).

mittel wie die freie Ueberjodsäure selbst (l. c. [38]). Es scheint sich aber speziell $K_2H_3JO_6$, ähnlich der Borsäure, an α-Glykolbindungen anlagern zu können. Ueber diese Anlagerungsfähigkeit fehlen jedoch eingehendere Untersuchungen. Das analog dem Bleitetraacetat-Abbau konstruierte Reaktionsschema [40]) erscheint aber dadurch wahrscheinlich:



Es sei nur kurz erwähnt, dass in letzter Zeit verschiedene Forscher [41]) die Reaktion von Malaprade wegen ihrer spezifischen Wirkung auf α-Glykole mit Erfolg zur Konstitutionsaufklärung benützten.

Eigene Versuche.

Um diese Spezifität auch bei andern Substanztypen nachzuprüfen, liess ich Ueberjodsäure auf Phellonsäure einwirken. Diese blieb in der Kälte beständig, wurde aber überraschenderweise bei erhöhter Temperatur angegriffen. Da Arachinsäure als Reaktionsprodukt isoliert werden konnte, muss β-Oxydation stattgefunden haben. Die C-C-Bindung wurde also nicht zwischen α-Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe aufgespalten. Die dadurch abgesprengten zwei C-Atome konnten weder als Glyoxylsäure noch als Formaldehyd nachgewiesen werden. Auf Grund dieser Abweichung vom allgemeinen Reaktionsschema wurde, ebenfalls unter schwachem Erwärmen, die Oxydation zweier weiterer Oxysäuren untersucht. Im Falle der Mandelsäure trat Glykolspaltung ein, da

[40]) Criegee: S. B. Ges. Bef. ges. Naturw. Marburg 69, 25 (1934).
[41]) Fleury u. Paris: J. Pharm. Chim. (8) 18, 470 (1933).
Euler u. Karrer: Helv. 19, 1061 (1936).
H. O. L. Fischer: Helv. 17, 1196, 1200 (1934); Helv. 18, 1204 (1935).
Reichstein: Helv. 19, 402 (1936).

Benzaldehyd an seinem typischen Geruch als Reaktionsprodukt erkannt wurde. Sehr wahrscheinlich verhindert der aromatische Rest in diesem Falle die β-Oxydation, denn beim qualitativen Abbauversuch der α-Oxybuttersäure musste wieder diese Reaktionsweise vorliegen, da Essigsäure als p-Phenylphenacyl-Derivat nachgewiesen wurde.

Einzig die Versuche mit Mandelsäure und α-Oxybuttersäure wurden in wässeriger Lösung durchgeführt. Alle andern Substanzen mussten wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit in Eisessig zur Reaktion gebracht werden. Es sind dies die ersten Versuche, welche nicht Wasser als Reaktionsmedium verwendeten.

Wie leicht ausser der Glykolspaltung auch andere Reaktionen eintreten, zeigte die Einwirkung von HJO_4 auf Aceton. Bald nach dem Versetzen einer Aufschlämmung von Perjodat in Aceton mit der äquivalenten Schwefelsäure-Menge trat schon bei Zimmertemperatur eine zu Tränen reizende, stechendriechende Substanz auf, welche, wie aus diesen Eigenschaften zu schliessen, Jodaceton war [42]).

Obschon unter Abweichung vom allgemeinen Reaktionstypus ein Abbau der α-Oxysäuren festgestellt wurde, versuchte ich dennoch, bekannte Dioxysäuren mit einer Glykolgruppierung nach dieser Methode oxydativ zu spalten. Dies wurde hauptsächlich unternommen, um die Trennung und Aufarbeitung derartiger Spaltstücke kennen zu lernen, da beim oxydativen Abbau der Phloion- und Phloionolsäure ähnliche Produkte erwartet wurden.

Da Natriumperjodat in Eisessig schwer löslich ist, musste mit einer Suspension des fein gepulverten Salzes gearbeitet werden. Die Reaktionen wurden daher bei etwas erhöhter Temperatur ausgeführt, wobei meist das Auftreten einer rotbraunen Färbung unerwünschte Folgereaktionen anzeigte. Die entstehende Jodsäure wurde zu HJ reduziert, der seinerseits unter Bildung von Jod auf unverbrauchte Ueberjodsäure einwirkte:

$$HJO_4 + 7\ HJ \rightarrow 4\ J_2 + 4\ H_2O$$

Neben Jodierung und weiterem oxydativem Abbau konnten so die primär gebildeten Aldehyde zu Carbonsäuren oxydiert werden:

$$RCHO + H_2O + 2\ J \rightarrow 2\ HJ + RCOOH$$

Trotzdem ich Reaktionstemperatur und Einwirkungsdauer stark variierte, konnten keine befriedigenden Resultate erzielt werden; möglicherweise liessen Versuche bei Zimmertemperatur in grosser Verdünnung nach stundenlanger Reaktion doch den gewünschten glatten Abbau feststellen.

[42]) De Clermont: C. r. 100, 45 (1885).

Als Testsubstanzen verwendete ich die beiden isomeren ϑ, ι-Dioxystearinsäuren *) (F. P. 96° und 133°), sowie deren Methylester. Ich untersuchte auch die oxydative Spaltung von μ, ν-Dioxybehensäure **) (F. P. 100°). In allen diesen Fällen sollte Pelargonaldehyd als Spaltstück entstehen. Durch Wasserdampfdestillation konnte jeweils ein gelbbraunes Oel isoliert werden. Bei der Vakuumdestillation dieses Produktes verkohlte aber ein beträchtlicher Teil; es liessen sich keine Fraktionen mit bestimmten Siedepunkten fassen. Daraus wurde geschlossen, dass jodierte Produkte vorlagen, die sich beim Erhitzen zersetzten. Wegen hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen blieb es unmöglich vom zweiten Spaltstück, welches stets nur in geringen Mengen zu isolieren war, Analysen auszuführen.

Es schien nach diesen Ergebnissen sehr wahrscheinlich, dass die entstehenden Aldehyde zu Carbonsäuren oxydiert wurden. Dadurch traten eine Mono- und eine Dicarbonsäure als Spaltprodukte auf, welche aber gleichfalls durch Wasserdampfdestillation zu trennen wären. Doch würde dieses Arbeitsverfahren an Reaktionsprodukten mit Alkoholfunktion, wie sie durch Abbau der Phloion- und Phloionolsäure auftreten könnten, weitere Umwandlungen hervorrufen. Daher versuchte ich, das Molekül der Edukte so zu verändern, dass die beiden zu erwartenden Spaltstücke möglichst verschieden ausfielen.

Aus diesem Grunde stellte ich das bis anhin unbekannte p-Toluidid der ϑ, ι-Dioxystearinsäure (F. P. 124°) dar. Die Glykolspaltung dieser Substanz durch Ueberjodsäure verlief leider auch recht unerfreulich. Wiederum nur mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation konnten statt Pelargonaldehyd bloss jodierte und weiteroxydierte Produkte als gelbbraunes, nicht weiter untersuchtes Oel abgetrennt werden. Immerhin gelang es, aus den Destillationsrückständen eine kleine Menge einer weissen Substanz (F. P. 127°) zu fassen, deren Stickstoffbestimmung es wahrscheinlich erscheinen liess, dass $HOOC-(CH_2)_7-CO-NH-C_6H_4-CH_3$ Azelainsäure-halb-p-toluidid isoliert wurde.

Zur Darstellung des ϑ, ι-Dioxystearinsäure-p-toluidides liess sich Oelsäure-p-toluidid mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig [43]) glatt oxydieren. Bei dieser Oxydation ist die intermediäre Bildung von Peressigsäure [44]) anzunehmen. Versuche zur Synthese des Oelsäure-p-toluidids aus Oelsäurechlorid und p-Toluidin misslangen. Auch die Methode des Erhitzens von Amin mit Fettsäure im eva-

*) Nach C. 1931 (Register) als 9, 10-Dioxystearinsäure bezeichnet; nach Genfer-Nomenklatur als Octadekan-diol(9, 10)-säure (1) benannt.

**) Dokosan-diol (13, 14)-säure (1).

[43]) Hiltich: Soc. **1926**, 1828.

[44]) Smit: R. 49, 675 (1930).

kuierten Bombenrohr[45]) wurde bald verlassen, da nach dem einfacheren Verfahren von Ellis und Rabinowitz, bei dem Fettsäure mit Amin im Paraffinbad unter CO_2-Durchleiten erhitzt wird, ebenso gute Resultate erzielt wurden. In der Literatur fand sich vorerst nur die Darstellung von Oelsäure-anilid, später wurden nach dieser Methode auch Oelsäure-p-oxyphenylamid, -o-toluidid, -xylidid und -β-naphtylamid dargestellt[46]).

2. *Bleitetraacetat.*

Als Oxydationsmittel wurde Bleitetraacetat von Dimroth[47]) in die organische Praxis eingeführt; zur Ueberführung von Chinizarin in Chinizarinchinon zog er diese schon lange bekannte Substanz dem bis anhin verwendeten Bleidioxyd vor. Die Vorteile des neuen Oxydationsmittels, welche zu dieser ersten Verwendung führten, waren die einfache Darstellung mit qualitativ und quantitativ guter Ausbeute und die leichte Bestimmbarkeit seines Oxydationswertes.

In der Folge zeigte es sich, dass Bleitetraacetat auf vier ganz verschiedene Arten zu reagieren vermag, wobei stets zwei Acetatreste abgespalten werden und Bleidiacetat entsteht:

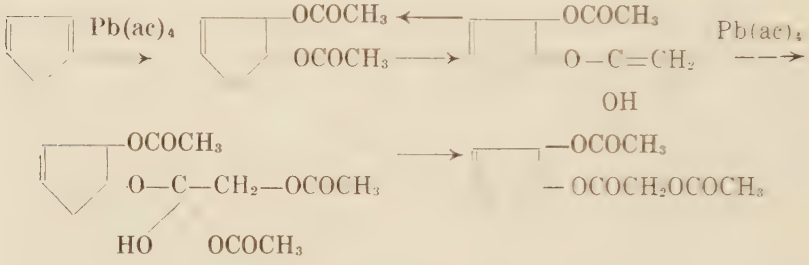
1. Dehydrierend
2. Anlagernd
3. Substituierend
4. Glykolspaltend

Nur in wenigen Fällen verläuft die Reaktion nach einem der drei ersten Typen allein. So lässt sich 1,4-Dihydronaphtalin einigermassen quantitativ zu Naphtalin dehydrieren[48]). Bei der Reaktion von $Pb(ac)_4$ ($ac = CH_3COO$) mit Anethol werden zwei Acetoxyl-Gruppen an die Doppelbindung des Propylen-Restes angelagert. Essigsäureanhydrid reduziert Bleitetraacetat beim Kochen rasch[49]). Als Reaktionsprodukt erhält man das Anhydrid der O-Acetyl-Glykolsäure ($CH_3CO—OCH_2\ CO—O\ CO—CH_2O\ COCH_3$). Es muss also eine direkte Oxydation einer CH_3-Gruppe zu einer primären Alkoholgruppe stattgefunden haben.

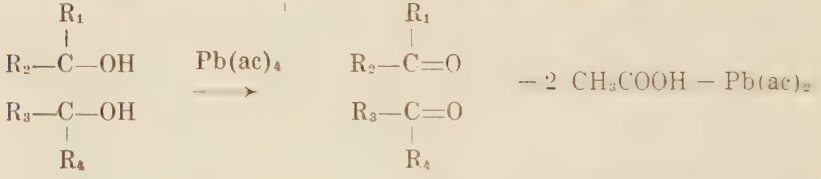
Die Reaktion mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen verläuft aber oft komplizierter, nämlich primär nach Typus 2 und als Folgereaktion sekundär nach Typus 3. Es werden zur Hauptsache Anlagerungsprodukte isoliert, deren eine Acetoxylgruppe oxydiert und durch Acetyl substituiert ist. Da jedoch die primären Anlagerungs-

[45]) De Conno: G. 47, I, 93 (1917).
[46]) Ellis u. Rabinowitz: J. ing. eng. Chem. 8, 1105 (1916); C **1925**, I, 897 (A. P. 1 475 477).
[47]) Dimroth: B. 53, 484 (1920).
[48]) Criegee: A. 481, 263 (1930).
[49]) Dimroth: B. 56, 1375 (1923).

produkte gegen $Pb(ac)_4$ beständig sind, muss eine Zwischenstufe weiter oxydiert werden, um zu den gefassten Substanzen zu gelangen. Bei Oxydationen mit Blei(4)butyrat lassen sich Produkte isolieren, welche an die Doppelbindung einerseits Buttersäurereste und andererseits durch Buttersäure substituierte α-Oxybuttersäurereste angelagert haben. Nach diesen Ergebnissen wird die Glykolester-Reaktion durch die Annahme einer Monoenolform als Zwischenprodukt erklärt. Die Oxydation von Cyclopentadien (l. c. [49]) lässt sich daher folgendermassen formulieren:



Tragen aber in einer Substanz zwei benachbarte C-Atome Hydroxylgruppen, liegt also ein beliebiges α-Glykol vor, so erfolgt bei Reaktion mit Bleitetraacetat an dieser Stelle des Moleküls eine glatte, stets eindeutig verlaufende Spaltung nach dem Schema:

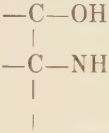
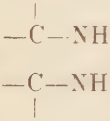


Um diese Glykolspaltung zu erzielen ist es Bedingung, bei Zimmertemperatur mit wenig konzentrierten Lösungen und mit der berechneten Menge $Pb(ac)_4$ zu arbeiten [50]). Die Reaktionsgeschwindigkeit nach diesem 4. Typus ist grösser als die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion nach einem der 3 ersten Typen erfolgt.

Eine solche spezifische Wirkung war vor nicht zu langer Zeit einzig von Ueberjodsäure bekannt geworden. Wie diese greift Bleitetraacetat weder 1,3- und 1,4-Diole noch 1,2-Diole mit ganz oder teilweise veresterten Hydroxylgruppen, noch Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren an. Durch Titration mit einer n 10 Pb $(ac)_4$-Eisessig-Lösung kann der quantitative Verlauf der Oxydation am besten verfolgt und gemessen werden. Nur Glykole, deren Spaltstücke bewegliche Methylengruppen besitzen, zeigen zu hohen Ver-

[50]) Criegee: B. 64, 260 (1931).

brauch an Oxydationsmittel. Möglicherweise werden diese einer Aldehydgruppe und einem doppelt gebundenen C-Atom benachbarten CH_2-Gruppen selbst oxydiert.

Die Glykolspaltung hat insofern eine Erweiterung erfahren, als auch ähnliche Verbindungen mit nicht veresterten OH- oder NH-Gruppen durch Bleitetraacetat oxydiert werden (l. c. [33]). Die Struktur der α-Glykole besitzen Oxal-[51]) und α-Oxy-Säuren, vielleicht auch α-Oxy-Aldehyde und -Ketone in ihrer hydratisierten Form [52]). Ebenso werden Verbindungen mit den Strukturelementen  , wie α-Oxyamine, Oxysäureamide und α-Aminosäuren, und  , also α-Diamine und Peptide, oxydativ abgebaut.

Schon im Verlaufe der ersten Untersuchungen wurde festgestellt, dass cis-Glykol-Bindungen viel rascher gesprengt werden als ihre trans-Isomeren. Ausser der sterischen Lage der reagierenden Gruppen beeinflusst auch die Konstitution der ganzen Molekel die Reaktionsgeschwindigkeit, welch letztere nach Messungen der Halbwertzeit bis um 8 Zehnerpotenzen schwankt.

Beim oxydativen Abbau von Substanzen, die mehrere α-Glykol-Gruppierungen im Molekül enthalten, für welche uns die Zucker Beispiele sind, verläuft die eigenartige Sprengung von C C-Bindungen sicher analog, führt aber zu kleineren Spaltstücken. An Hexosen wurde versucht cis-ständige Hydroxylgruppen mit Borsäure zu verestern [53]), um sie dadurch vor dem Abbau zu schützen. Nach der Reaktion dieser Substanzen mit $Pb(ac)_4$ sollte durch Bestimmen des entstandenen Formaldehyds eine neue Methode zur Ermittlung der genauen Konstitution von Zuckern ausgearbeitet werden. Doch bald wurde erkannt, dass die Affinität der Borsäure zu endständigen OH-Gruppen grösser ist, als selbst zu Hydroxylen mit begünstigter sterischer Lage in der Mitte der 6C-Kette.

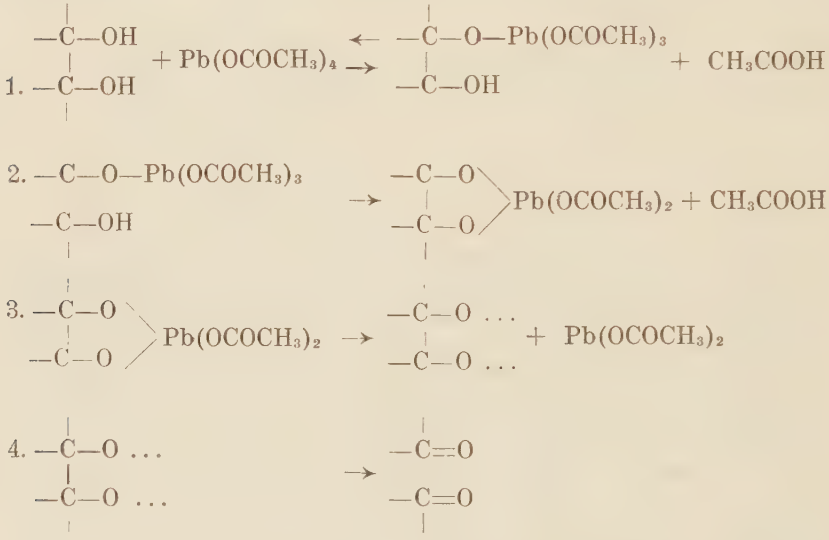
Ein anderer Versuch zur Bestimmung der Konstitution von Glucosederivaten [54]) galt der Isolierung der primären Spaltprodukte.

---

[51]) Oeda: Bl. chem. Soc. Japan 9, 8 (1934) (C. **1934**, II, 220).
[52]) Wieland: H. 211, 164 (1932).
[53]) Criegee: A. 495, 211 (1932).
[54]) Karrer u. Pfaehler: Helv. 17, 363 (1934).

Da verschiedene Oxydationen gleichzeitig verliefen, wurden uneinheitliche Produkte gefasst, aus welchen nur Glyoxal und Glykolsäure beim Abbau von α-Methylglucosid zu isolieren waren. Doch schon aus diesen Ergebnissen wurden Schlüsse auf ein mögliches Schema des Reaktionsverlaufes gezogen.

In absolutem Methylalkohol bildet Bleitetraacetat ein gelbes Produkt $Pb(OCOCH_3)_2(OCH_3)(OH)$ (l. c. [33]), welches sich durch Eisessig wieder in Alkohol und $Pb(ac)_4$ zerlegen lässt. Auf Grund dieser Beobachtung wurde eine analoge, umkehrbare Reaktion als erste Stufe der Glykolspaltung angenommen. Der gesamte Reaktionsmechanismus liess sich durch Annahme von vier Folgereaktionen aufklären:



Die beiden Reaktionen 1 und 2 stellen Alkoholysen dar, bei welchen je ein Mol Essigsäure gebildet wird. Jedoch nur die erste ist umkehrbar, denn sobald der 5-gliedrige Heterocyclus entstanden ist, zerfällt er mit sehr grosser Geschwindigkeit, die in allen Fällen konstant ist. Die Leichtigkeit, mit welcher der Ringschluss erfolgt, bestimmt vor allem die Reaktionsgeschwindigkeit. Durch Beeinflussen des Gleichgewichtes in 1 kann die Halbwertszeit der Glykolspaltung verändert werden. Arbeitet man statt in Eisessig in absolutem Benzol, so verschiebt sich in 1 das Gleichgewicht nach der rechten Seite.

Dieses Schema erklärt auch den Unterschied von Bleitetraacetat und Ueberjodsäure im Verhalten gegen Oxalsäure und α-Oxysäuren. H_5JO_6 ist eine mittelstarke Säure, $Pb(ac)_4$ dagegen kann als gemischtes Säureanhydrid aufgefasst werden (n. Criegee als Salz

einer schwachen Base l. c.[40]). Die Reaktionen 1 und 2 kommen beim Abbau eines Glykols mit beiden Oxydationsmitteln einer Veresterung gleich. Die Spaltung von Oxalsäure durch $Pb(ac)_4$ entspricht in den beiden ersten Stufen einer Umanhydrisierung. Ueberjodsäure würde aber ein gemischtes Anhydrid bilden, dessen Entstehung jedoch in wässerigem Medium unmöglich wäre.

Ueberjodsäure ist somit ein noch spezifischeres Oxydationsmittel als Bleitetraacetat, da nur zwischen benachbarten, alkoholischen Hydroxylgruppen Spaltung eintritt.

Die Annahme der Bildung eines momentan zerfallenden 1,4-Diradikals, als dritte Stufe des Reaktionsschemas, wird dadurch gerechtfertigt, dass in verschiedenen Fällen, in welchen die Existenz eines 1,4-Diradikals gesichert erscheint, das Rumpf-Molekül ebenso glatt zwischen den Atomen 2 und 3 zerfällt[55]):

$$X—A—B—C—D—Y \xrightarrow{-XY} \ldots A—B—C—D \ldots \rightarrow A=B+C=D$$

Als Beispiel sei die Spaltung von 1,4-Dijod-Butan in 2 Mol Aethylen[56]) angeführt. Dabei wurde der Halogen-Entzug durch Zink unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommen:

$$J—CH_2—(CH_2)_2—CH_2—J \xrightarrow{+Zn} \ldots CH_2—(CH_2)_2—CH_2 \ldots \rightarrow 2\,CH_2=CH_2$$

Die Glykole werden also nicht etwa deswegen oxydativ gespalten, weil die C—C-Bindung in ihnen besonders schwach wäre, sondern nur darum, weil sich aus ihnen durch Dehydrierung leicht 1,4-Diradikale bilden. Erst in diesen ist die C—C Bindung so schwach, dass sie spontan zerfällt[57]).»

Nach Schmidt[58]) sind die lockeren, unpaarigen Elektronen des Radikals so energiereich, dass sie beim Stoss auf die Valenzelektronen der einfachen C—C Bindung die Elektronendichte so stark erhöhen, dass diese Bindung dadurch von selbst gespalten wird.

Anwendungen.

a) Der Abbau mit Bleitetraacetat als mildem Oxydationsmittel wird oft als einzige Methode die Konstitutionsermittlung unbekannter Substanzen ermöglichen, wie dies z. B. bei den Auxinen der Fall war[59]). Aus der grossen Zahl von Arbeiten[60]) (und l. c.[33]),

[55]) Criegee: B. 68, 665 (1935).
[56]) Hamonet: C. r. 132, 789 (1901).
[57]) Criegee: Z. ang. Ch. 50, 153 (1937).
[58]) Schmidt: Z. El. Chem. 42, 175 (1936).
[59]) Kögl: H. 227, 51 (1934).
[60]) Micheel: A. 515, 1 (1935) und B. 68, 1582 (1935); H. O. L. Fischer: Helv. 17, 1200; Kögl: B. 68, 16 (1935); Heilbron: Soc. 1935, 1221; Brigl: B. 69, 1219 (1936); Alder: A. 524, 200 (1936); Omaki: J. pharm. Soc. Japan 57, 22 (1937).

in welchen die Bleitetraacetat-Methode auf Grund ihrer spezifischen Spaltung einer C—C Bindung, ihres glatten Verlaufes ohne Nebenreaktionen und ihrer grossen Reaktionsgeschwindigkeit zur Anwendung kam, seien einzig jene über Aleuritinsäure kurz geschildert.

Rund ein Drittel des Reinharzes von Schellack besteht aus Aleuritinsäure, dieser am längsten bekannten, in der Natur vorkommenden, höheren Polyoxyfettsäure. Zuerst wurde sie als Dioxy-tridekansäure[61]) aufgefasst. Weitere Untersuchungen lehrten aber, dass es sich um eine Trioxy-palmitinsäure handelt. Der oxydative Abbau mit $KMnO_4$ führte einmal zu Sebazin- und δ-Oxycapronsäure[62]), so dass 10, 11, 15-Trioxy-hexadekansäure vorzuliegen schien, ein anderes Mal[63]) zu Azelainsäure und einer sirupösen Flüssigkeit, die ω-Oxyönanthsäure sein musste, da nach Weiteroxydation Pimelinsäure isoliert werden konnte. Nach der Glykolspaltung mit $Pb(ac)_4$ [64]) liess sich Azelain-halbaldehydsäure als Semicarbazon fassen, während das zweite Spaltstück nicht kristallisierbar war und aus einem bräunlichen Oel mit typischem Geruch und Aldehyd-Eigenschaften bestand. Um die Stellung der dritten OH-Gruppe als endständig zu beweisen, wurde die Acetonverbindung der Aleuritinsäure[65]) oxydiert. Darauf wurde das Aceton mit Mineralsäure wieder abgespalten und die noch unbekannte Hexadecan-diol(9, 10)-disäure (1, 16) konnte gut kristallisiert gewonnen werden. Der Aleuritinsäure kommt also die Formel einer Hexadekan-triol (9, 10, 16)-säure(1) zu.

Man erkennt, dass Aleuritinsäure zwei CH_2-Gruppen weniger besitzt als Phloionolsäure.

Des weitern wird die Glykolspaltung nach Criegee zur Herstellung schwer zugänglicher aliphatischer Aldehyde dienen können.

b) Im Folgenden seien kurz zwei Methoden geschildert, welche erlauben, Substanzen, die vorerst keine Glykolgruppierung enthalten, auf einem Umweg doch mit $Pb(ac)_4$ in Aldehyde zu verwandeln.

Carbonsäuren werden in α-Stellung bromiert. Durch Hydrolyse gewinnt man daraus α-Oxysäuren, welche nach Verestern mit Grignard'schem Reagens umgesetzt werden. So gewinnt man α-Glykole, die, mit Bleitetraacetat gespalten, Aldehyde darstellen lassen, welche 1 C-Atom weniger enthalten als die ursprüngliche Säure:

---

[61]) Tschirch: Arch. Pharm. 237, 35 (1899).
[62]) Endemann: Z. ang. Ch. 22, 676 (1909).
[63]) Nagel: B. 60, 605, (1927).
[64]) Raudnitz u. Schindler u. Petru: B. 68, 1675 (1935).
[65]) Nagel: B. 69, 2050 (1936).

$$RCH_2COOH \rightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{RCHCOOH} \rightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{RCHCOOH} \rightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{RCHOOC_2H_5} \rightarrow$$

$$\underset{\underset{OH\,OH}{|\quad|}}{RCHC(CH_3)_2} \rightarrow RCHO + CO(CH_3)_2$$

Diese Methode wurde von Karrer[66]) aufgefunden und z. B. zum Abbau von *a, a'*- Dioxy-perhydro-crocetin benutzt. Nach den heutigen Erkenntnissen liesse sich aber der gleiche Abbau schon von der α-Oxysäure aus, also beträchtlich einfacher, durchführen.

Ohne Verkürzung der C-Kette lassen sich Aldehyde aus Carbonsäuren[67]) darstellen, indem man die Säurechloride mit Diazomethan in Diazo-Ketone verwandelt. Letztere werden durch Umsetzung mit Essigsäure in Ester von Keto-Alkoholen übergeführt, welche nach Reduktion mit Na-Amalgam und Wasserstoff in Isopropylalkohol die spaltbaren α-Glykole liefern:

$$RCOCl \xrightarrow{CH_2N_2} RCOCHN_2 \xrightarrow{CH_3COOH} RCOCH_2{-}OCOCH_3 \longrightarrow$$

$$RCHOH{-}CH_2OH \xrightarrow{Pb(ac)_4} RCHO + HCHO$$

Nachdem Vorversuche zu bekannten Substanzen geführt hatten, konnten drei bisher unbekannte Aldehyde nach dieser Methode synthetisiert werden. So wurden Elaidyl-, $\Delta\beta$-Hexen- und $\Delta\beta$-Dihydromucon-Dialdehyd beschrieben. Im Verlaufe der Reaktionsfolge fand keine cis-trans-Umlagerung statt, da sich Elaidyl-Aldehyd von dem ebenfalls dargestellten und schon früher bekannten Oleyl-Aldehyd unterscheidet. In kleinen Portionen wurde ein Ueberschuss an $Pb(ac)_4$ zu der Lösung des Glykols in Benzol bei 50° zugegeben. Nach erfolgter Spaltung wurde das überschüssige Bleitetraacetat zerstört und das Benzol im Vakuum abgedampft. Darauf konnten die entstandenen Produkte umkristallisiert oder als 2,4-Dinitro- oder als p-Nitro-Phenylhydrazone charakterisiert werden.

c) Um eine Doppelbindung mit Bleitetraacetat spalten zu können, muss die ungesättigte Substanz zuerst mit Peressigsäure oder Kaliumpermanganat zum Diol oxydiert werden.

Kürzlich wurde nun versucht, ungesättigte Substanzen mit Osmiumtetroxyd, das eine Doppelbindung ebenfalls zum α-Glykol oxydieren kann, bei gleichzeitiger Oxydation mit Wasserstoffperoxyd direkt aufzuspalten[68]). Doch traten in den meisten Fällen unübersichtliche Nebenreaktionen auf.

---

[66]) Karrer: Helv. 15, 1218 (1932).
[67]) Grundmann: A. 224, 31 (1936).
[68]) Criegee: A. 222, 75 (1936).

Eigene Versuche.

In den von mir durchgeführten Versuchen galt es nicht bloss durch Titration die Anwesenheit und Anzahl von α-Glykolbindungen festzustellen, sondern die Abbauprodukte zu isolieren und zu identifizieren. Es waren also Reagenzien zu wählen, welche Aldehyde möglichst quantitativ als Derivate zu fassen ermöglichen.

Neuere Identifizierungsmethoden der Aldehyde:

Trimethyl-acet-hydrazid-Ammoniumchlorid und Acet-hydrazid-Pyridiniumchlorid[69]) sind die neusten typischen Reagenzien auf die Carbonylgruppe. Zur Isolierung von Aldehyden scheinen sie praktisch weniger geeignet, doch seien sie gut zur mikrochemischen Charakterisierung in dieser Körperklasse zu verwenden.

β-Naphtoyl-, o- und m-Brom-, wie auch o-Nitro-Benzhydrazid, sowie verschiedene substitutierte Semicarbazide[70]) wurden vor kurzer Zeit als sehr geeignet zur Aldehyd-Isolierung und Identifizierung beschrieben. Da mich jedoch ältere, schon oft erprobte Methoden zum Ziele führten, wurde von einer Verwendung dieser Reagenzien abgesehen.

In verschiedenen Ansätzen versuchte ich β-Oxypelargonaldehyd als p-Brom- oder p-Nitro-Phenylhydrazon zu fassen. Es liess sich jeweils ein gelbes bis rotbraunes Oel isolieren, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. So wurden auch diese Reagenzien nicht weiter verwendet. Jedoch beim Arbeiten mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin liessen sich leicht kristallisierende, meist gelb bis orangerote Derivate[71]) darstellen.

Testsubstanzen: Abbau nach der Methode von Criegee:

a) Beim oxydativen Abbau des 9, 10-Dioxy-stearinsäure-methylesters mit Bleitetraacetat wurden 36 % der theoretischen Menge von reinem Pelargonaldehyd durch Vakuumdestillation isoliert. Als Nebenprodukt konnte eine wahrscheinlich durch Autoxydation entstandene, kleine Menge Pelargonsäure erhalten werden, welche mit p-Bis-dimethylamino-phenyl-carbodiimid umgesetzt ein neues Harn-

[69]) Girard: Helv. 19, 1095 (1936).

[70]) Hsin Min Chen: J. Chin. chem. Soc. 4, 62 (1936). Chung Hsi Kao: J. Chin. chem. Soc. 4, 69 (1936). (C. **1936**, II, 1715 u. 1920). Chung Hsi Kao: Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. 3, 555 (1936). Peter Sah: Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. 3, 461 (1936). Peter Sah: J. Chin. chem. Soc. 4, 187 und 496 (1936); (C. **1937**, I, 1925 u. 2157 u. 2769).

[71]) Brady u. Elsmuire: Analyst 5, 77 (1926); (C. **1926**, I, 2610).
Iddles: Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. 6, 454; (C. **1935**, II, 1410).

stoff-Derivat gewinnen liess. Das zweite Spaltstück bestand aus einem gelben Oel; es entspricht 55 % der errechneten Menge an Azelain-halbaldehyd-ester.

b) Bessere Resultate konnten beim Abbau von μ, ν-Dioxy-behensäure erzielt werden. Die Spaltung führte zu Pelargonaldehyd und zu Brassylaldehydsäure. Beim Neutralteil betrug die Ausbeute 90 % und beim Säureteil 95 % der theoretischen Menge.

c) Die Glykolspaltung der θ, ι, λ-Trioxy-stearinsäure führt, wie zu erwarten war, zu β-Oxypelorgonaldehyd und zu Azelain-aldehydsäure. Der Oxyaldehyd würde sich aber nicht quantitativ und ohne Zersetzung durch Wasserdampf-Destillation vom zweiten Spaltstück abtrennen lassen. Es wurde hier absichtlich statt des Esters die freie Säure oxydativ gespalten. So trat neben einem Neutralteil ein saures Spaltstück auf, das mittelst Na-bicarbonat aus der Aetherlösung extrahiert werden konnte, wodurch sich das Arbeiten mit Wasserdampf vermeiden liess.

In früheren Untersuchungen misslang bei der Ozonspaltung der Ricinolsäure[72]) die Darstellung eines kristallisierten Derivates, speziell des Semicarbazons, von β-Oxypelargonaldehyd. Dieser wurde daher jeweils mit konzentrierter HNO_3 zu Heptan- und Oxal-Säure oxydiert, erstere darauf durch ihren Siedepunkt, letztere durch das Ca-Salz charakterisiert.

Dieses Verfahren kam aber bei meinen Abbauversuchen mit $Pb(ac)_4$ wegen zu kleiner Menge des Neutralteils nicht in Betracht, daher wurde, wie oben dargelegt, versucht mit neueren Aldehydreagenzien doch ein kristallisiertes Derivat zu erhalten. In der Folge konnte in schönen orangeroten Blättchen das in der Literatur noch nicht beschriebene β-Oxypelargonyl-2,4-Dinitro-phenylhydrazon erstmals dargestellt werden; sein Schmelzpunkt wurde bei 122,5°—123° gefunden.

Die Ausbeuten beider Spaltstücke betrugen 75 % der theoretischen Menge Azelain-aldehydsäure und 95 % des berechneten β-Oxypelargonaldehyds.

Phloionsäure:

Nach befriedigend verlaufenen Vorversuchen schien es aussichtsreich zur Konstitutionsbestimmung der Phloionsäure ($C_{16}H_{30}(OH)_2$-$(COOH)_2$) und der Phloionolsäure ($C_{17}H_{32}(OH)_3(COOH)$) diese mit $Pb(ac)_4$ reagieren zu lassen.

Da nach 4-stündiger Einwirkung der $Pb(ac)_4$-Eisessig-Lösung auf Phloionsäure beim Verdünnen mit Wasser kein Bleidioxyd entstand, konnte geschlossen werden, dass ein Abbau stattgefunden hatte. Im Falle beliebiger Stellung der α-Glykolgruppierung wären

[72]) Haller u. Brochet: C. r. 150, 502 (1910).
Matthes u. Kürschner: Arch. Pharm. 269, 88 (1931).

Halbaldehyde zweier Dicarbonsäuren entstanden. Oxydation mit alkalischem Wasserstoffperoxyd würde zu Dicarbonsäuren führen, die infolge ihrer Löslichkeitsunterschiede durch fraktionierte Kristallisation zu trennen wären. Das Auffinden von Azelain-aldehydsäure als einziges Spaltstück mit einer Ausbeute von 92 % zeigte, dass der denkbar einfachste Fall zur Konstitutionsermittlung in Phloionsäure vorlag.

Phloionolsäure:

Im allgemeinen Fall würden bei diesem Abbauversuch durch Glykolspaltung nach Criegee ein saures und ein neutrales Oxydationsprodukt entstehen, die sich leicht trennen liessen. Befände sich aber die dritte Hydroxylgruppe in α-Stellung zur Carboxylgruppe, würde auch dort Spaltung eintreten und es müsste ein Mono- und ein Di-Aldehyd, also nur Neutralkörper, als Produkte aufgefunden werden. Falls die fragliche OH-Gruppe der α-Glykolgruppierung benachbart wäre, würde ein analoger weiterer Abbau stattfinden.

Die Oxydation wie auch die Aufarbeitung der Spaltprodukte wurden wie beim Abbau der Phloionsäure durchgeführt. Bei dieser Spaltung konnte jedoch ein saurer und ein neutraler Teil isoliert werden. Die Ausbeute an Oxyaldehyd wurde zu 90 % berechnet, jene an Azelain-aldehydsäure zu 95 %.

Beide Oxydationsprodukte konnten als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone charakterisiert werden. Das Derivat des sauren Teiles wurde durch Mischschmelzpunkt mit Azelainsäure-2,4-Dinitro-phenylhydrazon [73]) identifiziert. Für die gütige Ueberlassung einer Probe der Vergleichssubstanz spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Strain der Stanford University (California U. S. A.) den herzlichsten Dank aus.

Um einzig die Aldehydgruppe anzugreifen, wurden die beiden Spaltprodukte mit alkalischem Silberoxyd [74]) weiter oxydiert. Die Menge Silbernitrat und Natronlauge wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$R—CHO + (2+n)AgNO_3 + (3+n)NaOH \rightarrow$$
$$R—COONa + 2\ Ag + (2+n)NaNO_3 + nAgOH$$

wo n = 0,5 genommen wurde.

Nach diesen Resultaten des oxydativen Abbaus zeigte es sich, dass die dritte Hydroxylgruppe bestimmt im Neutralteil vorliegt, und dass sie darin sicher nicht in α-Stellung zur Aldehydgruppe steht, denn sonst hätte ein teilweiser Abbau zu Caprylaldehyd stattgefunden, welcher in der Folge am typischen Geruch der Caprylsäure erkannt worden wäre.

---

[73]) Strain: Am. Soc. 57, 758 (1935).
[74]) Delépine: Bl. (4), 5 879 (1901).

II. Experimenteller Teil.

Darstellung der Testsubstanzen.

Oxysäuren:

Die höher schmelzende Form der ϑ, ι-Dioxystearinsäure wurde durch Oxydation von Oelsäure mit alkalischem $KMnO_4$ [75]) mit einer Ausbeute von 58,5 % an Säure mit dem Schmelzpunkt 128°—130° erhalten. Zu beachten ist bei dieser Reaktion das Innehalten der Temperaturgrenzen 0—10°, Arbeiten bei grosser Verdünnung und Vermeiden eines Alkaliüberschusses. Von dieser Säure wurde der Methylester dargestellt, dessen Schmelzpunkt bei 106° gefunden wurde (Lit.: 105—106,5°) (l. c. [29]). Die Verseifung dieses Esters führte zu reiner ϑ, ι-Dioxystearinsäure vom F. P. 133° (Lit.: 132°).

Die bei 98—100° schmelzende, isomere Säure liess sich durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Oelsäure in Eisessig gewinnen (l. c. [43]). Der Schmelzpunkt wurde, in Uebereinstimmung mit der Literatur, nach dieser Methode bloss bei 95° gefunden; derjenige des Methylesters, dieser niedrig-schmelzenden Dioxystearinsäure, lag bei 69—70° (Lit.: 71°).

ϑ, ι, λ-Trioxystearinsäure wurde aus Ricinolsäure durch Permanganatoxydation in alkalischer Lösung mit dem Schmelzpunkt bei 138° dargestellt [76]).

p-Toluidid der ϑ, ι-Dioxystearinsäure:

28,2 g Oelsäure wurden mit 15 g p-Toluidin (theor.: 10,7 g) in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler 4 Stunden lang im Paraffinbad auf 185° erhitzt. Während der ganzen Operation wurde ein ziemlich kräftiger CO_2-Strom (ca. 3 Blasen pro Sek.) durch den Kolben geleitet. Das Produkt wurde in Aether

[75]) Saytzeff: J. pr. (2) 33, 304 (1886).
[76]) Dijew: J. pr. (2) 39, 341 (1892).

gelöst und 2 Mal mit verdünnter Salzsäure gewaschen; darauf mehrere Male mit ca. 10 %iger NaOH geschüttelt, schliesslich die Aetherschicht über Calciumchlorid getrocknet und abgedampft. 21 g einer fettigen, schwach bräunlichen Masse wurden erhalten, welche nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unscharf bei 40°—46° schmolz. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt der nunmehr weissen Substanz konstant bei 57°. Aber schon nach kurzer Zeit wird dieses Produkt an der Luft bräunlich und beginnt sich zu zersetzen.

Zu 31 g Oelsäure-p-toluidid, in einer Flasche in 195 g Eisessig gelöst, wurden 67 g 30 %iges Wasserstoffperoxyd gegeben und unter häufigem, starkem Schütteln 9 Tage stehen gelassen. Der Eisessig wurde mit Wasserdampf abdestilliert, wobei auch eine kleine Menge eines gelbbraunen Oeles überging. Am typischen Geruch erkannte man die Anwesenheit von Pelargonsäure. Nach dem Auswaschen des Rückstandes mit Aether verblieben 14 g einer fast weissen Substanz. Zur Verseifung der beiden acetylierten Alkoholgruppen wurde dieses Produkt während 6 Stunden mit n-NaOH vorsichtig gekocht. Ein lästiges Schäumen, das von entstandenem Natrium-oleat herrührte, konnte nie ganz vermieden werden. Der Rückstand wurde abgesaugt und je 2 Mal aus Alkohol und Aceton umkristallisiert. 8 g θ, ι-Dioxystearinsäure-p-toluidid entsprechend einer Ausbeute von 23,6 % wurden erhalten. Der Schmelzpunkt dieser hier zum ersten Mal beschriebenen Substanz liegt bei 124°.

Analyse: 0,0325 g Substanz gaben 0,0887 g CO_2 und 0,0315 g H_2O.
0,0392 g Substanz gaben 1,41 ccm N_2 (27°, 719 mm Hg).

	Gef.:	C 74,43 %	H 10,84 %	N 3,89 %
für $C_{25}H_{43}O_3N$:	Ber.:	C 74,06 %	H 10,61 %	N 3,46 %

Darstellung von Natriumperjodat[77]).

12,7 g Jod werden in 600 ccm 10 %iger, technischer Natronlauge gelöst und in einem Glasschliffkolben zum Sieden erhitzt. In die kochende Lösung leitet man einen lebhaften Chlorstrom ein. Sobald infolge des ausfallenden Niederschlages die Lösung zu stossen beginnt, wird die Flamme entfernt und noch so lange Chlor durchgeleitet, bis sich kein weiteres Natriumperjodat ($Na_2H_3JO_6$) mehr absetzt, sodann werden die Kristalle abgenutscht und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Das so dargestellte Natriumperjodat wog nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank 21 g. Die Ausbaute betrug 77 %.

Eine neuere Methode zur Gewinnung von Natriumperjodat und freier Ueberjodsäure geht von Natriumjodid aus, das in alkalischer Lösung mit Brom oxydiert wird[78]).

[77]) Wells: Am. Soc. 26, 278 (1901).
[78]) Lange: J. Pharm. chim. (8) 21, 403 (1935).

Oxydation der Phellonsäure zu Arachinsäure.

3 g Phellonsäure (F. P. 94—95°) wurden durch Erwärmen in 50 ccm Eisessig gelöst. Darin wurden 5 g fein gepulvertes Na-Perjodat aufgeschlämmt und die Ueberjodsäure durch die äquivalente Schwefelsäuremenge (20 ccm 10%ige Säure) in Freiheit gesetzt. Das Reaktionsgemisch blieb während 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Die am Schlusse auftretende rotbraune Färbung zeigte, dass die entstandene Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Jod reduzierend auf HJO_4 eingewirkt hatte. Somit verlief die Reaktion über die ursprünglich vorgesehene Phase hinaus. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und gründlich mit Wasser, dann mit schwefliger Säure gewaschen. Der trockene Filterrückstand wurde darauf in warmem Ligroin gelöst und von wenig unzersetzter, verunreinigter Phellonsäure (F. P. 84—87°) abfiltriert. Das Ligroin wurde abgedampft und der in Alkohol gelöste Rückstand in der Wärme bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Dadurch fiel eine weisse Substanz aus, welche zur weiteren Reinigung noch 2 Mal in siedendem Ligroin gelöst wurde, das man in der Folge wieder abdampfte. Im Vakuumexsiccator wurden die 1,4 g dieses Produktes getrocknet und zeigten hierauf einen scharfen Schmelzpunkt bei 76°.

Analyse: 0,0346 g Substanz gaben 0,0975 g CO_2 und 0,0394 g H_2O.

Gef.:	C 76,85 %	H 12,74 %
für $C_{20}H_{48}O_2$ Ber.:	C 76,91 %	H 12,82 %

Abbau von ϑ,ι-Dioxystearinsäure-p-toluidid mit Na-perjodat.

In 100 ccm Eisessig wurden bei 50° 4 g ϑ, ι-Dioxystearinsäure-p-toluidid gelöst und darin 2,7 g $Na_2H_3JO_6$ suspendiert. Das Reaktionsgemisch blieb 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad, worauf noch warm von weisser, ungelöster Substanz ($NaJO_3$) abfiltriert wurde. Zu Anfang der nachfolgenden Wasserdampfdestillation war ein gelbbraunes Oel vom typischen Geruch des Pelargonaldehyds flüchtig, später änderte der Geruch merklich, was auf Anwesenheit von Pelargonsäure schliessen liess. Nach Ausäthern des Destillates wurden die rotbraunen Oele in Essigsäure gelöst isoliert. Sie wurden nicht weiter aufgearbeitet, da durch Vakuumdestillation schon in andern Versuchen keine jodfreien Fraktionen zu gewinnen waren.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand wurde 2 Mal ausgeäthert; die vereinigten Aetherlösungen mit Wasser gewaschen und mit 5 n Na_2CO_3-Lösung geschüttelt. Nach Ansäuren mit HCl

und Ausäthern konnten daraus 0,6 g eines sauren Teiles gewonnen werden. Das Produkt bestand aus einem gelben Oel und zum kleinern Teil aus Kristallen einer weissen Substanz. Aus viel Benzol, dann aus Wasser und noch 2 Mal aus Benzol umkristallisiert, jeweils auf Ton getrocknet, schmolz die Substanz schliesslich bei 127°, doch konnten davon bloss 38 mg erhalten werden. Der Stickstoffgehalt stimmt auf Azelainsäure-halb-p-toluidid.

Analyse: 0,0308 g Substanz gaben 1,36 ccm N_2 (17°, 711 mm).

	Gef:	N 4,86 %
für $C_{16}H_{23}O_3N$	Ber.:	N 5,07 %

Weiter wurde versucht, 70 mg dieses noch unreinen Säureteiles durch Umsetzung mit Bis-p-dimethylamino-phenyl-carbodimid in ein reines, definiertes Harnstoff-Derivat überzuführen, was jedoch misslang. Neben wenig Harnstoff konnten nur kleine Mengen einer klebrigen Masse gewonnen werden.

Die ursprüngliche Aetherlösung wurde über $CaCl_2$ getrocknet und liess nach dem Abdampfen einen gelbbraunen, öligen Neutralteil fassen. Es war anzunehmen, dass dies Azelainsäure-halbaldehyd-p-toluidid sei; deshalb wurde die gesamte Menge mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung auf dem Wasserbad oxydiert. Noch warm wurde von MnO_2 abgesaugt, mit HCl angesäuert und ausgeäthert. Als Produkt konnte wenig eines goldgelben Oeles isoliert werden, das wegen zu geringer Menge nicht durch Vakuumdestillation zu reinigen war und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Darstellung von Bleitetraacetat.

Als geeignete Herstellungsvorschrift für $Pb(ac)_4$ erwies sich jene von Pfähler [79]). Im Gegensatz zu älteren Methoden [80]), welche die Reaktion bei 80° durchführten, wurde bei 60—65° gearbeitet. Die einst vorgeschlagene Neuerung an Stelle des Erlenmeyerkolbens (l. c. [49] pag. 1377) als Reaktionsgefäss eine Glasstöpselflasche [81]) zu verwenden, erwies sich als unpraktisch.

Vorbedingung befriedigender Ausbeuten ist die gute Qualität der Mennige und des Eisessigs (l. c. [48] pag. 283). Die Mennige wurde bei 110° getrocknet. Reiner Eisessig konnte nach wiederholtem Ausfrieren und nach dem Destillieren über $KMnO_4$ mit einem Schmelzpunkt von 16,7° dargestellt werden.

Während bei Dimroth (l. c. [49]) 28 % Blei aus Mennige in $Pb(ac)_4$ verwandelt wurde, konnte Pfaehler 44 % Blei als Tetraacetat fassen. In den hier beschriebenen Versuchen gelang es, 34,5 % Pb, berechnet auf das gesamte Blei in Mennige, zu Bleitetraacetat umzusetzen.

---

[79]) Pfaehler: Diss. Zürich 1935.
[80]) Hutchinson u. Pollard: Soc. 63, 1136 (1893).
[81]) Gutbier: Z. ang. Ch. 141, 95 (1924).

Zu 120 g Eisessig in einem weithalsigen Rundkolben werden auf dem Sandbad bei 65° aus einer Streubüchse je nach dem Verbrauch 30 g Pb_3O_4 unter stetem, gutem Rühren zugegeben. Nach ca. 3 Stunden ist die Reaktion beendigt. Beim Erkalten fallen beinahe weisse Kristalle von Bleitetraacetat aus. Das durch ein Glasfilter abgesaugte Rohprodukt wird zur Oxydation der letzten Reste Mennige nochmals mit wenig Eisessig auf 50° erwärmt, worauf reines Tetraacetat auskristallisiert.

Das Produkt wurde auf der Nutsche mit 10 ccm kaltem Eisessig gewaschen und wog nach dem Trocknen im Vakuum 20 g.

Durch Einleiten von trockenem Chlor[82]) lässt sich aus den schwach braunen Filtraten noch eine erhebliche Menge $Pb(ac)_4$ gewinnen, welche jedoch nicht mehr vollkommen von mitausgefälltem $PbCl_2$ zu trennen ist.

Wertbestimmung (l. c. [49] pag. 1377):

In 8 ccm Eisessig wurden 0,5939 g $Pb(ac)_4$ gelöst und mit 20 ccm NaJ-Lösung (l. c. [78]: 20 g NaJ + 500 g Na(ac) in 1 Liter Wasser gelöst) versetzt. Zur Titration des freien Jodes wurden 24,3 ccm einer 0,1 n Thiosulfat-Lösung (f = 1,092) verbraucht.

1 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,022165 g $Pb(ac)_4$.

Der Oxydationswert des verwendeten $Pb(ac)_4$ betrug also 98,58 %, jener verschiedener $PbCl_2$-haltiger Proben lag zwischen 80 % und 90 %.

Oxydation des 9. 10-Dioxystearinsäure-methylesters.

In 50 ccm Eisessig wurden 3,3 g (M/100) Ester (F. P. 65°) und 5,4 g Bleitetraacetat (Ueberschuss 20 %) gelöst und über Nacht stehen gelassen. Nach Verdünnen konnten durch Wasserdampfdestillation grosse Tropfen eines farblosen, nicht unangenehm riechenden Oeles abgetrennt werden. Die Destillate wurden ausgeäthert, getrocknet und abgedampft. Schliesslich konnten durch Vakuumdestillation 0,5 g reiner Pelargonaldehyd (Kp. 78°/14 mm Hg) isoliert werden. Ein kleiner im Destillationskolben verbleibender Rückstand von Pelargonsäure wurde in Benzol gelöst und mit 0,2 g Bis-p-dimethylamino-phenyl-carbodiimid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde während 3 Stunden auf 80° erhitzt, dann der grösste Teil des Benzols abgedampft, mit Alkohol und darauf bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Die geringe Menge ausfallender Kristalle konnte aus Alkohol umkristallisiert werden, dem zur Reinigung wenig Tierkohle beigefügt war. Das so erhaltene weisse, in schönen Blättchen kristallisierende Pelargonyl-Harnstoff-Derivat hatte einen Schmelzpunkt bei 119—120°. Da noch keine Ver-

[82]) Colson: C. r. 136, 891 (1903).

gleichssubstanz existiert, konnte kein Mischschmelzpunkt ausgeführt werden *).

In der Folge wurde auf Grund der schlechten Ausbeuten speziell zur Isolierung von Oxysäuren (l. c. [16] unveröffentlichter Teil) die Carbodiimid-Methode zur Charakterisierung von Säuren wieder verlassen.

Der nicht Wasserdampf-flüchtige Teil wurde in Aether gelöst; daraus konnte mit Sodalösung bloss eine Spur eines gelben Oeles extrahiert werden. Im Neutralteil, der auch als gelbliches Oel isoliert wurde, war zur Hauptsache Azelainsäure-methylester-halbaldehyd zu erwarten. Deshalb wurden 0,8 g dieser Substanz, die Fuchsin-schweflige Säure stark rötete, mit 1 g Semicarbazid-chlorhydrat und der äquivalenten Menge Kaliumacetat in verdünnter, alkoholischer Lösung 2 Tage stehen gelassen. Das Semicarbazon [83]), das nicht weiter untersucht wurde, war aber nur als schwach gelbes, nicht kristallisierendes, dickflüssiges Oel zu erhalten.

Abbau der μ, ν-Dioxybehensäure.

2,6 g Dioxybehensäure wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und in kleinen Portionen mit 4 g $Pb(ac)_4$, welches durch wenig Bleidioxyd verunreinigt war, versetzt. Nach mehr als 24-stündigem Stehen wurde der Pelargonaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert. Im Destillat zeigten sich anfangs farblose Tropfen mit dem typischen Geruch dieses Aldehydes. Gegen das Ende der Destillation trat aber der eher widerliche Geruch der Pelargonsäure auf. Die gesamten Destillate wurden ausgeäthert und das erhaltene Oel, welches 0,9 g wog, in Eisessig gelöst. Diese Lösung erwärmte man mit je 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und K(ac) am Rückflusskühler während 2 Stunden auf ca. 80°. Nach Verdünnen mit Wasser fiel eine weissflockige, fettige Substanz aus. Diese war nach 2maligem Umkristallisieren noch unrein und zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt um 55° (Lit.: 84° [84]).

Der im Kolben nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende weisse Körper zeigte starke Aldehydreaktion und wog nach dem Absaugen 1,32 g. Im Vakuumexsiccator wurde diese Substanz getrocknet und zeigte danach einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 78—88°. Mit Ligroin wurde dieses trockene Spaltprodukt am Rückflusskühler ausgezogen, wodurch eine teilweise Trennung der Dicarbonsäure von der Aldehydsäure erreicht wurde. Nachdem sich das Ungelöste abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung warm abgegossen. Im Eisschrank kristallisierten bald 0,15 g eines

*) cf. Diss. Overbeck Bern 1938. — Diss. Lindler Bern 1939.

[83]) Noller u. Adam: Am. Soc. 48, 1074 (1926).

[84]) Harries u. Thieme: A. 343, 355 (1905).

weissen Körpers aus, welcher bei 64° zu sintern begann und bei 70—72° schmolz. Da Brassylaldehydsäure schon durch den Luftsauerstoff ziemlich schnell oxydiert wird, kann übereinstimmend mit älteren Untersuchungen [85]) kein scharfer Schmelzpunkt angegeben werden. Nach dem Abdampfen der filtrierten Ligroinlösung verblieben 0,2 g einer gelblichen, fettigen Substanz, welche nicht näher untersucht wurden.

Der in Ligroin unlösliche Teil (F. P. 102—104°) wurde über Nacht auf einem Tonteller an der Luft stehen gelassen und zeigte dann den Schmelzpunkt 105°. Wurde die Säure in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, so schmolz die Substanz nach 3stündigem Trocknen auf Ton wesentlich tiefer. Dies lässt auf ein hartnäckiges Anhaften von Wasser schliessen [86]). Der Schmelzpunkt konnte nach 3-maligem Umkristallisieren aus reinem Alkohol auf 111° (Lit.: 112° [87]) erhöht werden. 0,41 g dieser noch nicht ganz reinen Brassylsäure wurden isoliert und analysiert, da selbst Holde (l. c. [85]) seine auf ähnliche Weise hergestellte Säure (F. P. 109—111°) durch weiteres Umkristallisieren auch nicht besser hatte reinigen können.

Analyse: 0,02863 g Substanz gaben 0,06675 g CO_2 u. 0,02575 g H_2O.

	Gef.:	C 63,59 %	H 10,06 %
für $C_{13}H_{24}O_4$	Ber.:	C 63,93 %	H 9,84 %

Oxydation der ϑ, ι, λ-Trioxystearinsäure.

3,33 g ϑ, ι, λ-Trioxystearinsäure (F. P. 138°) wurden in 70 ccm Eisessig gelöst und 5,2 g in 120 ccm Eisessig gelöstes Bleitetraacetat dazugegossen. Die Lösung hielt man 3 Stunden lang am Rückflusskühler bei 60° auf dem Wasserbad. Nach Erkalten wurde mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt und die gesamte Lösung 4mal ausgeäthert. Mit konzentrierter $NaHCO_3$-Lösung wurden die vereinigten Aetherauszüge schwach alkalisch gemacht. So konnten die sauren Spaltstücke abgetrennt werden, die neben dem Na-salz der Azelainaldehydsäure noch eine beträchtliche Menge Na(ac) enthielt. Durch verdünnte H_2SO_4 wurden die Salze zersetzt und es konnten durch Ausäthern die freien Säuren erhalten werden. Vor dem Abdampfen, das jeweils im Vakuum beendigt wurde, trocknete man die Aetherlösungen über frisch geglühtem Natriumsulfat. Im Exsiccator liess sich die Azelainaldehydsäure über festem NaOH von mitausgeätherter Essigsäure befreien.

Insgesamt wurden 1,28 g Aldehydsäure isoliert, also rund 75 %

[85]) Holde: B. 56, 2055 (1923).
[86]) Fileti u. Ponzio: J. pr. (2) 48, 331 (1893).
[87]) Spieckermann: B. 29, 811 (1910).

der theoretisch erwarteten Menge. Ihr Schmelzpunkt bei 63° (l. c. [87]) wurde nicht bestätigt, sondern kann übereinstimmend mit früheren Arbeiten [87]) nicht angegeben werden. Oxydation führte zu Azelainsäure (F. P. 104.5—105.5°), die durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Des weiteren konnte das Semicarbazon der Azelainaldehydsäure (F. P. 163°) dargestellt werden (l. c. [87]).

Analyse: 0.02448 g Substanz gaben 0.04207 g CO_2 und 0.01751 g H_2O
0.0236 g Substanz gaben 3.95 ccm N_2 (18° 713 mmHg)

	Gef.:	C	52.50 %	H	8.00 %	N 18.42 %
für $C_{10}H_{19}O_3N_3$	Ber:	C	52.40 %	H	8.30 %	N 18.34 %

Der im ursprünglichen Aetherextrakt verbleibende Neutralkörper wurde, nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abdampfen des Aethers im Vakuum, als gelbes Oel gefasst. Im ganzen konnten 1.50 g dieses Rohproduktes gefasst werden, was einer Ausbeute von 95 % entspricht, da die theoretische Menge β-Oxypelargonaldehyd 1.58 g beträgt.

0.248 g dieses Aldehyds wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und zu der alkoholischen Lösung von 0.710 g 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin gegeben. Nach kurzem, vorsichtigem Kochen (ca. 3 Minuten) wurde mit 5 Tropfen konz. HCl angesäuert. Dabei war ein Farbumschlag der vorher rotbraunen Lösung nach orangegelb zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 Minuten gekocht und darauf tropfenweise bis zur Trübung mit Wasser versetzt (ca. 10 ccm benötigt). Beim Erkalten fielen orangegelbe Kristalle aus, welche nach einiger Zeit abgesogen wurden. Durch weitere Wasserzugabe liess sich aus dem Filtrat noch wenig unreineres Derivat gewinnen.

Mit 63 %iger Ausbeute wurden 0.394 g dieses neuen 2.4-Dinitrophenylhydrazons isoliert. Das Rohprodukt konnte leicht aus Alkohol umkristallisiert werden, worauf der Schmelzpunkt bei 122.5—123° lag. Erst bei Erhitzen auf 200° trat merkliche Zersetzung ein.

Analyse: 0.02225 g Substanz gaben 0.04300 g CO_2 und 0.01255 g H_2O
0.0207 g Substanz gaben 3.10 ccm N_2 (17 °/715 mmHg)

	Gef.:	C	53.52 %	H	6.31 %	N 16.59 %
für $C_{15}H_{22}O_5N_4$	Ber.:	C	53.25 %	H	6.51 %	N 16.57 %

Darstellung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin [89]).

Zu 7 g Hydrazinsulfat, welche in 25 ccm heissem Wasser suspendiert sind, gibt man 17.5 g Kaliumacetat. Man kocht diese Lösung 5 Minuten, lässt sie ein wenig erkalten und giesst dann 15 ccm

[88]) Harries u. Türk: B. 39 (4), 3732 (1906).
[89]) Allen: Am. Soc. 52, 2955 (1930).

Alkohol dazu. Das ausgefallene K_2SO_4 wird abgenutscht und mit 12 ccm Alkohol gewaschen. Eine Lösung von 10,1 g 2,4-Dinitrochlorbenzol in 50 ccm Alkohol wird mit dem Filtrat umgesetzt und während einer Stunde am Rückflusskühler unter gutem Rühren gekocht. Die zuerst gelbe, nun aber dunkelrotbraune Lösung lässt man erkalten und saugt die gebildeten Kristalle ab, die darauf mit 12 ccm warmem Alkohol und zuletzt mit wenig warmem Wasser gewaschen werden.

Auf diese Weise wurde nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator 8.8 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gewonnen. Unter Zersetzung schmolz die Substanz wie in der Literatur angegeben bei 192°. Die Ausbeute betrug 89 %.

Aufarbeitung der Rohphloionsäure.

Aus den unlöslichen Bleisalzen der Korkfettsäuren (Fraktion L l. c. [14]) erhielt Bähler 5 g Rohphloionsäure; jeweils ausgehend von 1250 g Korkmehl: Thierfelder (l. c. [15]) aber findet nur 2 g, aus welchen ich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol (Merck) und absolutem Aethylalkohol 1.1 g reine Phloionsäure (F. P. 123—124°) gewinnen konnte. Die beträchtlichen Säuremengen, welche in den Mutterlaugen der Rohphloionsäure gelöst blieben, wie auch die Fraktionen II O_1 und II O_2 von Thierfelder verwandelte ich in die Bleisalze und konnte auf Grund der verschiedenen Löslichkeit eine Trennung erreichen. Nur eine kleine Menge der Pb-salze war in der Wärme schwerlöslich und ergab nach Ansäuren unreine Phloionsäure (F. P. 105—110°). In der Kälte fielen Bleisalze einer Säurefraktion vom Schmelzpunkt 90—95° aus. Die Aufarbeitung zweier analoger Fraktionen von Bähler folgt pag. 44. Löslich blieben Pb-salze, aus welchen durch Ansäuren mit H_2SO_4 eine bei 54—60° schmelzende Säurefraktion erhalten wurde. Ihre Na-salze liessen sich durch die leichtere Löslichkeit in Alkohol teilweise von Verunreinigungen trennen. Nach Zerlegen dieser Salze konnte eine noch unreine Säure vom F. P. 66° isoliert werden.

Obschon die Rohfraktionen von Thierfelder noch einen beträchtlichen Gehalt an Gerbstoffroten und Harzsäuren hatten, zeigte sich, dass der Anteil der Phloionsäure kleiner, jener der niedriger schmelzenden Säuren aber grösser war als in den entsprechenden Fraktionen von Bähler.

Oxydativer Abbau der Phloionsäure.

1,7 g Phloionsäure wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und 3,0 g $Pb(ac)_4$ in kleinen Portionen zugesetzt, welche man 4 Stunden lang einwirken liess. Danach wurde die Reaktionslösung mit Wasser auf 500 ccm verdünnt und 3mal ausgeäthert, die vereinigten

Aetherauszüge mit festem Na_2CO_3 in wenig Wasser neutralisiert und die wässerige Schicht mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Als Neutralteil blieb nach Abdampfen des Aethers eine vernachlässigte, kleine Menge eines gelblichen Oeles zurück.

Die sodaalkalische Schicht wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Nach Trocknen über $CaCl_2$ und Abdampfen des Aethers wurden im ganzen 1,388 g der primären Spaltprodukte als freie, kristallisierte Aldehydsäuren erhalten. Es waren weisse, fettige Körper, die 82 % der Abbauprodukte von Phloionsäure entsprechen. An der Salzbildung mit Sodalösung wurde die Carboxylgruppe und an der Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure und ammoniakalischer Silberlösung die Aldehydgruppe erkannt. 0,304 g Aldehydsäure wurden in einem Weithalskolben in 5 ccm Sodalösung gelöst und mit 2 ccm H_2O_2 (30 %) versetzt. Unter starkem Schäumen trat bald die Oxydation des Produktes zur Dicarbonsäure ein. Durch Ansäuren mit verd. H_2SO_4 fielen weisse, fettige Kristalle aus, welche abgenutscht, getrocknet und 2 Mal mit Benzol gewaschen wurden. 0.201 g dieses noch unreinen, bei 101—105° schmelzenden Oxydationsproduktes wurden so mit 62 %iger Ausbeute isoliert. Beim Bestimmen des Schmelzpunktes unter dem Mikroskop (Heiztisch nach Kofler) sublimierte wenig einer gut kristallisierten Substanz mit F. P. 104—105°. Nach Umkristallisieren aus Benzol und Wasser erwies sich das Abbauprodukt durch Mischschmelzpunkt als Azelainsäure (F. P. 105°—105,5°).

Der Rest der Aldehydsäure wurde als Semicarbazon (F. P. 161°—162.5°) gefasst, das ebenfalls durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Reinigung der Phloionolsäure.

Es gelang mir durch fraktionierte Kristallisation aus den pag. 43 erwähnten Säurefraktionen von total 2,33 g (F. P. 92—95° und 94—100°, F. P. des Gemisches 92—98°) 0,77 g reine Phloionolsäure zu isolieren. Die Substanz wurde in 10 ccm Methanol (4 ccm CH_3OH/1 g) bei schwachem Erwärmen gelöst und von 0,44 g ungelöst gebliebenem Oel abgegossen. Nach 7-maligem Umkristallisieren erhielt ich die Hauptmenge (0,60 g) reinster Phloionolsäure als weisse, harte Kruste.

Analyse: 21,09 mg Substanz gaben 50,36 mg CO_2 und 20,74 mg H_2O.

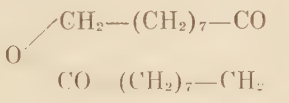
	Gef.:	C 65,12 %	H 11,00 %
für $C_{18}H_{36}O_5$	Ber.:	C 65,01 %	H 10,92 %

Oxydative Spaltung der Phloionolsäure durch $Pb(ac)_4$.

0,826 g Phloionolsäure (F. P. 104°) wurden in 100 ccm Eisessig bei 30° gelöst und in kleinen Portionen mit 1,162 g $Pb(ac)_4$ (Oxydationswert: 95 %) versetzt. Entsprechend 1 Mol $Pb(ac)_4$ auf eine Glykolgruppe würden 1,103 g 100 %iges $Pb(ac)_4$ verbraucht; der Ueberschuss beträgt also nur 0,1 %. Nach 4-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit dem 5-fachen Volumen Wasser verdünnt und vollständig ausgeäthert, was nach 5-maligem Wiederholen erreicht war. Die gesamten ätherischen Auszüge wurden mit konz. $NaHCO_3$-Lösung versetzt, bis die wässerige Schicht schwach alkalisch blieb.

Beim Abdampfen der ätherischen Lösung blieben 0,378 g eines farblosen Oeles als Roh-Neutralteil zurück. Als später erkannt wurde, dass ein Oxypelargonaldehyd vorlag, konnte die Ausbeute zu 96 % der theoretischen Menge berechnet werden.

0,095 g Oxyaldehyd wurden in 5 ccm Alkohol gelöst, worauf beim Zufügen von 50 ccm Wasser eine schwache Trübung entstand. Nachdem 0,532 g $AgNO_3$ zugesetzt waren, wurde in kleinen Anteilen 8,6 ccm n/2 NaOH zufliessen gelassen. Sogleich trat durch ausfallendes Silberoxyd eine Schwärzung auf. Nach 24-stündigem Stehen wurde das zu Silber reduzierte Oxyd abgesaugt und das Filtrat nach dem Ansäuren ausgeäthert. Es wurden 0,074 g einer öligen Substanz erhalten, in der man einzelne Kristalle erkennen konnte. Der Mikroschmelzpunkt der Kristalle wurde bei 58—60° gefunden. Vermutlich lag das einfache Estolid der ω-Oxypelargonsäure vor (c. f. pag. 15):



Ein anderer Teil des Neutralkörpers, nämlich 0,1403 g, wurde zusammen mit 0,173 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach kurzem Sieden wurden 5 Tropfen konz HCl zugegeben und auch hier ein Farbumschlag beobachtet. Die Reaktionslösung wurde weitere 2 Minuten vorsichtig gekocht und darauf bis zur Trübung Wasser zugesetzt. Beim Erkalten kristallisierten schön hellgelbe Kristalle aus, die nach Absaugen 0,190 g wogen. Das Derivat wurde also mit 63 %iger Ausbeute dargestellt. Der Schmelzpunkt lag nach Umkristallisieren aus schwach verdünntem Methanol bei 67,0—67,5°.

Analyse: 2,838 mg Substanz gaben 5,47 mg CO_2 und 1,47 mg H_2O.

18,22 mg Substanz gaben 2,68 ccm N_2 (17°/716 mmHg).

	Gef.:	C 53,64 %	H 5,80 %	N 16,31 %
für $C_{15}H_{22}O_5N_4$	Ber.:	C 53,25 %	H 6,51 %	N 16,57 %

Die mit $NaHCO_3$ aus der Aetherlösung extrahierten sauren Produkte wogen nach Ansäurern mit verd. H_2SO_4, ausäthern und abdampfen 0.408 g. Theoretisch entspricht dies 95 % der erwarteten Azelainaldehydsäure.

0.142 g Aldehydsäure wurden mit 0.355 g $AgNO_3$ in verdünntem Alkohol gelöst und durch 5.8 ccm n 2 NaOH das Silber als Oxyd ausgefällt. Der schwarze Niederschlag wurde oft aufgeschüttelt und nach 24 Stunden abgesaugt. Aus dem Filtrat wurden 0.136 g Dicarbonsäure gewonnen (F. P. 104—105°). Durch Mischschmelzpunkt mit reiner Azelainsäure konnte sie identifiziert werden. Ein weiterer Teil der Aldehydsäure wurde als Semicarbazon von Schmelzpunkt 162—163° isoliert. Der Mischschmelzpunkt mit selbst dargestellter Testsubstanz ergab keine Depression.

0.119 g der weissen, schwach fettigen Azelainaldehydsäure wurden in 10 ccm absolutem Alkohol und mit einer Lösung von 0.128 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 4 ccm Alkohol umgesetzt. Nach kurzem Kochen wurde mit 4 Tropfen konz. HCl angesäuert und noch 2 Minuten zu schwachem Sieden erhitzt. Bei Zugabe von 50 ccm Wasser entstand in der Wärme eine Trübung. In der Kälte fielen orangegelbe Kristalle aus, die nach kurzem Stehen abgenutscht wurden. Nach dem Trocknen auf Tonteller erhielt ich 0.083 g des Derivates, entsprechend einer Ausbeute von 35 %. Die Substanz zeigte einen nicht sehr scharfen Schmelzpunkt bei 113—114.5°. Der Mischschmelzpunkt mit Azelain-2.4-Dinitro-phenylhydrazon wurde bei 113.5—114.5° gefunden.

ZUSAMMENFASSUNG.

Für die Phloionsäure kann die Konstitution einer

Octadekan-diol(9,10)-disäure(1,18)

angegeben werden.

Der Phloionolsäure kommt wahrscheinlich die Konstitution einer

Octadekan-triol(9, 10, 18)-säure(1)

zu.

Ueberjodsäure erweist sich nur für wasserlösliche Stoffe als spezifisches Oxydationsmittel zur α-Glykolspaltung. Diese Oxydationen, wie auch jene mit Bleitetraacetat, müssen bei Zimmertemperatur ausgeführt werden.

Die gute Eignung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin als Aldehydreagens kann bestätigt werden. Das β-Oxypelargonyl-Derivat (F. P. 123°) wurde neu dargestellt.

Das bis anhin unbekannte ϑ, ι-Dioxystearinsäure-p-toluidid (F. P. 124°) wird beschrieben.

Aus der Kritik der theoretisch möglichen Bautypen für die Korksubstanz folgt, dass einzig das Estolidbauprinzip als wahrscheinlichste Verknüpfungsform der Korkfettsäuren in Frage kommt. Mit dieser Auffassung stehen auch die ermittelten Konstitutionen der beiden Bausteine des Suberins im Einklang.

In den noch nicht vollständig untersuchten Korkfettsäurefraktionen der Suberin- und Suberol-Säure dürften

2- und 18-Oxy- und 18-Carboxy- Octadecen(Δ9)-säure(1)

erwartet werden.

Curriculum vitae.

Am 3. August 1910 wurde ich in Bern geboren. Ich besuchte von 1917 bis 1929 das Freie Gymnasium in Bern, wo mein Vater als Gymnasiallehrer tätig war. Im Herbst 1929 bestand ich in derselben Schule die kantonale Maturitätsprüfung, worauf ich an der Universität Bern das Studium der Chemie begann. Unter Herrn Prof. Dr. F. Ephraim begann ich im S. S. 1934 eine Arbeit über cyclische Imine, die infolge des Hinschiedes meines verehrten Lehrers nicht fortgeführt werden konnte. Vom S. S. 1935 bis S. S. 1937 arbeitete ich an der Dissertation über die Konstitution zweier Korkfettsäuren, die ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Zetzsche begann und unter Herrn Prof. Dr. R. Signer zu Ende führte.